

**Synthese pharmakologisch relevanter Ringsysteme durch
neuartige Cyclisierungsreaktionen von Dinucleophilen mit
Dielektrophilen**

D I S S E R T A T I O N

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Dipl.-Biochem. Sven Rotzoll

geboren am 12.02.1978

in Pasewalk / Vorpommern

urn:nbn:de:gbv:28-diss2008-0076-5

Rostock, Mai 2008

Für Sohni...

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juli 2005 bis Dezember 2005 am Chemischen Institut der Universität Rostock und vom Januar 2006 bis Mai 2008 am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. Rostock angefertigt.

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Peter Langer für die interessante Themenstellung, die Freiheit des wissenschaftlichen Arbeitens, sowie die mir jederzeit gewährte Förderung und Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Den Analytikabteilungen des Leibniz Instituts für Katalyse e.V. und des Instituts für Chemie der Universität Rostock gilt mein besonderer Dank.

Für die Anfertigung der Röntgenkristallstrukturanalysen danke ich Herrn Prof. Dr. Reinke, Herrn Dr. Görls und Frau Dr. Spannenberg.

Bei Dr. habil. Michael Lalk möchte ich mich für die Durchführung der biologischen Tests bedanken.

Dr. Martin Hein danke ich für seinen „armdicken Geduldsfaden“.

Ein großes Dankeschön geht an Renske Klassen, Stefanie Reim und Martin Hein für das aufmerksame Korrekturlesen dieser Arbeit.

Der Degussa Stiftung danke ich für die Unterstützung, ohne die mein Promotionsvorhaben nicht möglich gewesen wäre.

Dem gesamten Arbeitskreis möchte ich für eine tolle Zeit in Rostock danken. Es hat mir sehr viel Spaß gemacht in Eurer Mitte zu arbeiten und zu leben. Bleibt wie Ihr seid.

Ich werde Euch nie vergessen!!!

Meinen Eltern danke ich für ihre immerwährende Unterstützung, ihr unendliches Vertrauen und für ihre grenzenlose Geduld.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
1.1 Allgemein.....	1
1.2 Aufgabenstellung	2
2. Hauptteil.....	4
2. 1 4(1 <i>H</i>)-Chinolone	4
2.1.1 Vorkommen und Verwendung	4
2.1.2 Literaturbekannte 4-Chinolonsynthesen	5
2.1.3 Synthese neuer 4(1 <i>H</i>)-Chinolone	6
2.2 Vinylchroman-4-one und Analoga	10
2.2.1 Vinylchroman-4-one als Leitstrukturen in Natur und Medizin	10
2.2.2 Vorbereitende Arbeiten	11
2.2.3 Synthese neuer Vinylchroman-4-on-Analoga	13
2.2.4 Pharmakologische Untersuchung	14
2.3 Darstellung von 2,5-Dihydrooxepino[3,2- <i>c</i>]chinolinen.....	16
2.3.1 Darstellung von Diallylvorstufen und Ringschlussmetathese.....	16
2.3.2 Synthese von 2,5-Dihydrooxepino[3,2- <i>c</i>]chinolinen	16
2.3.3 Produkte und Ausbeuten	19
2.3.4 Pharmakologische Untersuchung	20
2.4 Synthese von 3-Hydroxymaleinsäureanhydriden durch Cyclisierung von 1,1-Bis(trimethylsilyloxy)ketenacetalen mit Oxalylchlorid.....	21
2.4.1 Darstellung und Verwendung von 1,1-Bis(trimethylsilyloxy)ketenacetalen.....	21
2.4.2 Synthese von 3-Hydroxymaleinsäureanhydriden	22
2. 5 Synthese von 1,4-Diaza-7-oxabicyclo[4.3.0]non-2-en-6-onen durch Cyclisierung von 1,1-Bis(trimethylsilyloxy)ketenacetalen mit Pyrazin und Chinoxalin.....	26
2.5.1 Pyrazin und Chinoxalin als stickstoffhaltige Dielektrophile	26
2.5.2 Darstellung von 1,4-Diaza-7-oxabicyclo[4.3.0]non-2-en-6-onen.....	27
2.5.3 Stereochemische Aspekte	28
2.5.4 Produkte und Ausbeuten	28
2. 6 Cyclisierung von 1,5-Bis(trimethylsilyloxy)enolethern mit Pyrazin und Chinoxalin	30
2.6.1 Darstellung von 1,5-Bis(trimethylsilyloxy)enolethern.....	30
2.6.2 Reaktion von 1,5-Bis(trimethylsilyloxy)enolethern mit Diiminiumsalzen	31
2.6.3 Produkte und Ausbeuten	34
2.6.4 Zusammenfassung und Ausblick	35
2. 7 Cyclisierung von 1,1-Bis(tosyloxymethyl)cyclopropan und – butan mit <i>O</i> - und <i>S</i> -Nucleophilen	36
2.7.1 Vorkommen und Verwendung von Spirocyclopropanen und -butanen.....	36
2.7.2 Darstellung von 1,1-Bis(tosyloxymethyl)cyclopropan und -butan	36
2.7.3 Reaktionen von 1,1-Bis(tosyloxymethyl)cyclopropan- und butan mit Mononucleophilen.....	37
2.7.4 Reaktionen von 1,1-Bis(tosyloxymethyl)cyclopropan und –butan mit Dinucleophilen	38

3. Zusammenfassung	43
4. Experimenteller Teil	45
4.1 Allgemeines	45
4.2 Spezielle Synthesemethoden	47
4.2.1 Darstellung neuer 4(1H) Chinolone	47
4.2.2 Darstellung von 2-Vinylthiochroman-4-onen und Analoga:	65
4.2.3 Darstellung Oxepin- / Oxocin – annelierter Chinoline:	75
4.2.4 Darstellung von 3-Hydroxymalonsäureanhydriden durch Cyclisierung von 1,1-Bis(trimethylsiloxy)keten acetalen mit Oxalylchlorid	94
4.2.5 Darstellung von 1,4-Diaza-7-oxabicyclo[4.3.0]non-2-en-6-onen durch Cyclisierung von 1,1-Bis(trimethylsiloxy)ketenacetalen mit Pyrazin und Chinoxalin:	108
4.2.6 Reaktionen von 1,5-Bis(silylenolethern) mit Iminiumsalzen:	118
4.2.7 Synthese von Heterospiranen	123
5. Literaturverzeichnis	133
6. Anhang	138
6.1 Abkürzungsverzeichnis:	138
6.2 Kristalldaten der Röntgenstrukturanalysen	140

1. Einleitung

1.1 Allgemein

Die Suche nach neuen Wirkstoffen und Medikamenten beschäftigt die Menschheit seit Anbeginn ihrer Existenz. Die meisten der gemachten Entdeckungen waren jedoch reiner Zufall. Alexander Flemings scharfe Beobachtungsgabe und sein analytischer Verstand bescherten der Welt mit dem Penicillin wohl eines der wichtigsten Medikamente überhaupt (**Abb. 1**)^[1]. Weitere Antibiotika wie Sulfonamide, Tetracycline oder Makrolide wurden entwickelt (bzw. entdeckt)^[2] und bakterielle Infektionskrankheiten, die früher unzählige Menschen das Leben gekostet haben, sind besiegt oder haben durch Behandelbarkeit ihren Schrecken verloren.

Sorgloser Umgang mit dem Medikament und die durch Mutation hervorgerufene unglaubliche Anpassungsfähigkeit von Mikroorganismen haben jedoch zu einer weltweiten Verbreitung von Resistenzen geführt^[3].

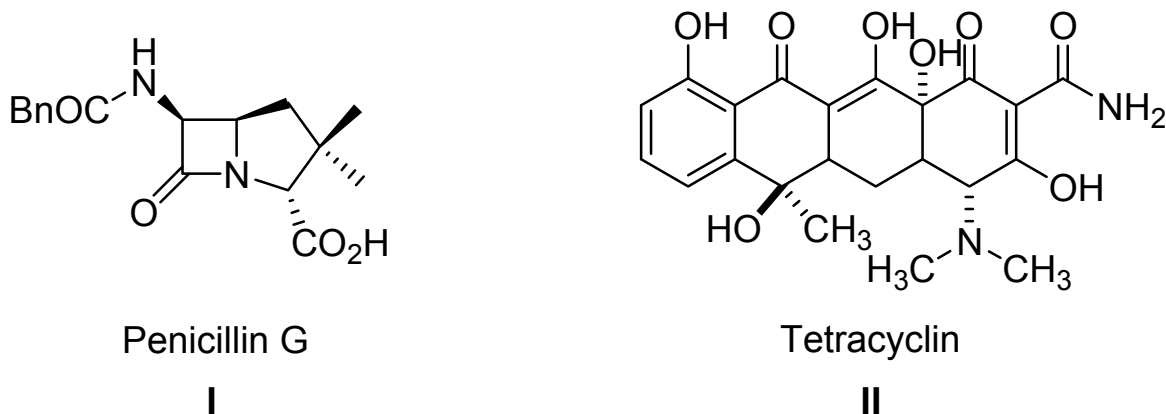


Abb. 1: Die Antibiotika Penicillin G **I** (aus *Penicillium notatum*) und Tetracyclin **II** (aus *Streptomyces aureofaciens*)^[2].

Trotz größter Anstrengungen wird es auf unabsehbare Zeit die Aufgabe der Medizin, der Chemie, der Biotechnologie und anderen Schlüsseldisziplinen bleiben, neue hochwirksame Antibiotika zu entwickeln und die Bildung von Resistenzen zu verhindern.

Die moderne Wissenschaft hat auch schon einige Vorarbeiten geleistet. So sind zum Beispiel die Genome vieler Krankheitserreger sequenziert, Stoffwechselwege aufgeklärt, Zielproteine kristallisiert und die Informatik ist in der Lage durch Computermodeling gute Voraussagen über die nötige Struktur von Wirkstoffen zu treffen^[4].

Es bleibt jedoch auch weiterhin unabdingbar, neue chemische Verbindungen auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit zu testen und bekannte Antibiotika zu modifizieren.

1.2 Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit sollte es sein, mittels neuartiger Cyclisierungsreaktionen pharmakologisch relevante Verbindungen herzustellen. Um zu neuen Ringsystemen zu gelangen, müssen notwendigerweise neue Kohlenstoff-Kohlenstoff- bzw. Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen geknüpft werden. Um derartige Zielmoleküle effizient aufbauen zu können, sollten sich diese Cyclisierungsreaktionen möglichst durch eine hohe Chemo-, Regio- und gegebenenfalls Stereoselektivität auszeichnen. Als weitere wichtige Kriterien sind sowohl der Preis, die Zugänglichkeit und die Handhabbarkeit der Edukte, als auch die Gesamtausbeute der Reaktion zu nennen.

Die Reaktion von Dinucleophilen mit Dielektrophilen bietet die Möglichkeit des Aufbaus neuer Cyclen in einem Schritt („Eintopfreaktionen“). Entscheidend dabei ist es, die Reaktivitäten der Reaktionsteilnehmer so zu wählen, dass man einen hohen Grad an Selektivität erreicht. Zum Beispiel sind zwar freie Dianionen sehr gute Nucleophile^[5], jedoch ist ihr Einsatz bei Cyclisierungsreaktionen mit Dielektrophilen auf Grund ihrer sehr hohen Reaktivität limitiert. Es kann zu Nebenreaktionen wie Polymerisation, Zersetzung, Bildung offenkettiger Produkte, Eliminierungen, Überaddition oder SET-Reaktionen (SET = Single-Electron-Transfer) kommen^[6]. Da freie Dianionen nicht lagerbar sind, müssen sie *in situ* generiert werden. Dies geschieht durch Deprotonierung mittels starker Basen und kann ebenfalls zu unerwünschten Nebenreaktionen führen.

Vielen dieser Probleme kann durch die Verwendung elektroneutraler Dianion-Äquivalente (**Abb. 2**) aus dem Weg gegangen werden. Unter Einsatz dieser so genannten „maskierten Dianionen“ konnten in der Vergangenheit schon viele biologisch relevante Ringsysteme aufgebaut werden^{[5][7]}.

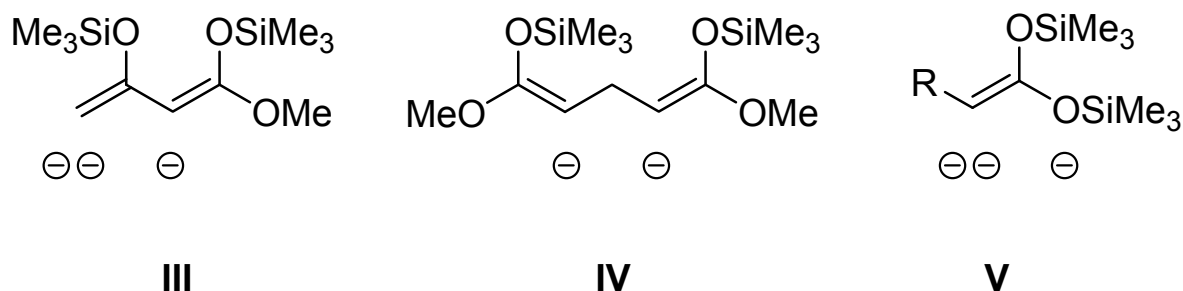


Abb. 2: Eine Auswahl im Arbeitskreis LANGER verwendeter „maskierter Dianionen“.

In der **Abb. 2** sind verschiedene „maskierte Dianionen“ (1,3-Bis(silylenolether) **III**, 1,5-Bis(silylenolether) **IV**, 1,1-Bis(trimethylsilyloxy)ketenacetale **V**) dargestellt, wobei der Ort und die Stärke der Nucleophilie mit einem „-“ gekennzeichnet sind.

Auch bei der Wahl der Dielektrophile gibt es verschiedene Möglichkeiten. Das eingesetzte Edukt kann bereits die Funktionalität in sich tragen oder kann *in situ* generiert werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit sollte die Synthese stickstoff- und schwefelhaltiger 2-Vinylchroman-4-on-analoga sowie deren pharmakologische Untersuchung (**Kap. 2.2**) sein.

2. Hauptteil

2.1 4(1H)-Chinolone

2.1.1 Vorkommen und Verwendung

Chinolon-Alkaloide sind eine weit verbreitete Stoffklasse in der Natur. Sie kommen sowohl in maritimen Schwämmen wie dem Goldschwamm (*Verongia aerophoba*)^[8] (**Abb. 3**) oder dem Kaktusschwamm (*Dendrilla membranosa*)^[9], als auch in Bakterien (*Pseudomonas aeruginosa*)^[10] oder in Rautengewächsen wie dem Angosturabaum (*Galipea officinales*)^[11] vor.

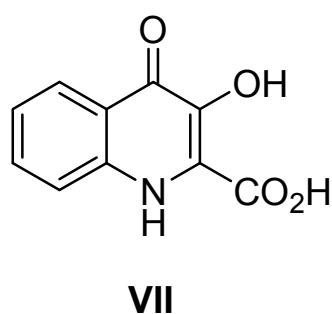
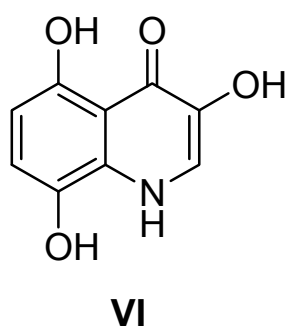


Abb. 3: Chinolon-Alkaloide **VI** und **VII** aus *Verongia aerophoba*.

Die 4-Chinolone und speziell die 6-Fluor-4-chinolone stellen eine wichtige Gruppe von Breitbandantibiotika (**Abb. 4**) dar. Die selektiv antibiotische Wirkung beruht auf der Hemmung des Enzyms Topoisomerase II (Gyrase-A-Untereinheit), welches in dieser Form nur bei Prokaryonten vorkommt^[12]. Das Wirkspektrum umfasst Gram-positive und Gram-negative Bakterien. Alle Chinolon-Antibiotika werden ausschließlich durch chemische Synthese hergestellt^[13].

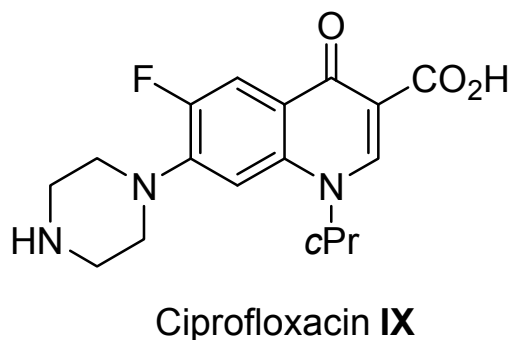
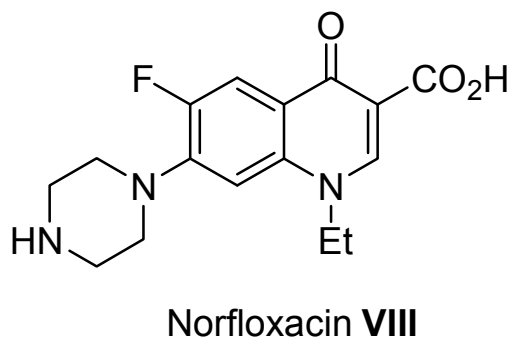


Abb. 4: Chinolon-Antibiotika Norfloxacin (Norfluxx®) **VIII** und Ciprofloxacin (Ciprobay®) **IX**.

Weiterhin sind Chinolone wichtige Vorstufen in der organischen Chemie und sind Gegenstand aktueller Forschung^[14]. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden *N*-geschützte Chinolone als Edukte zur Synthese stickstoffhaltiger 2-Vinylchroman-4-on-analoga eingesetzt (Siehe **Kapitel 2.2**).

2.1.2 Literaturbekannte 4-Chinolonsynthesen

Die klassischen Chinolonsynthesen beruhen entweder auf der Addition von Ethoxymethylenmalonsäureestern an Aniline und anschließender Cyclisierung^[15] oder auf der Addition von Maleinsäureestern an *o*-Aminobenzoesäureester und anschließender Cyclisierung^[16]. Zur Darstellung von 2,3-unsubstituierten Chinolonen sind diese Synthesen aber nur bedingt geeignet, da man umständlich in mehreren Stufen die Estergruppen in 2- bzw. 3-Position wieder entfernen muß.

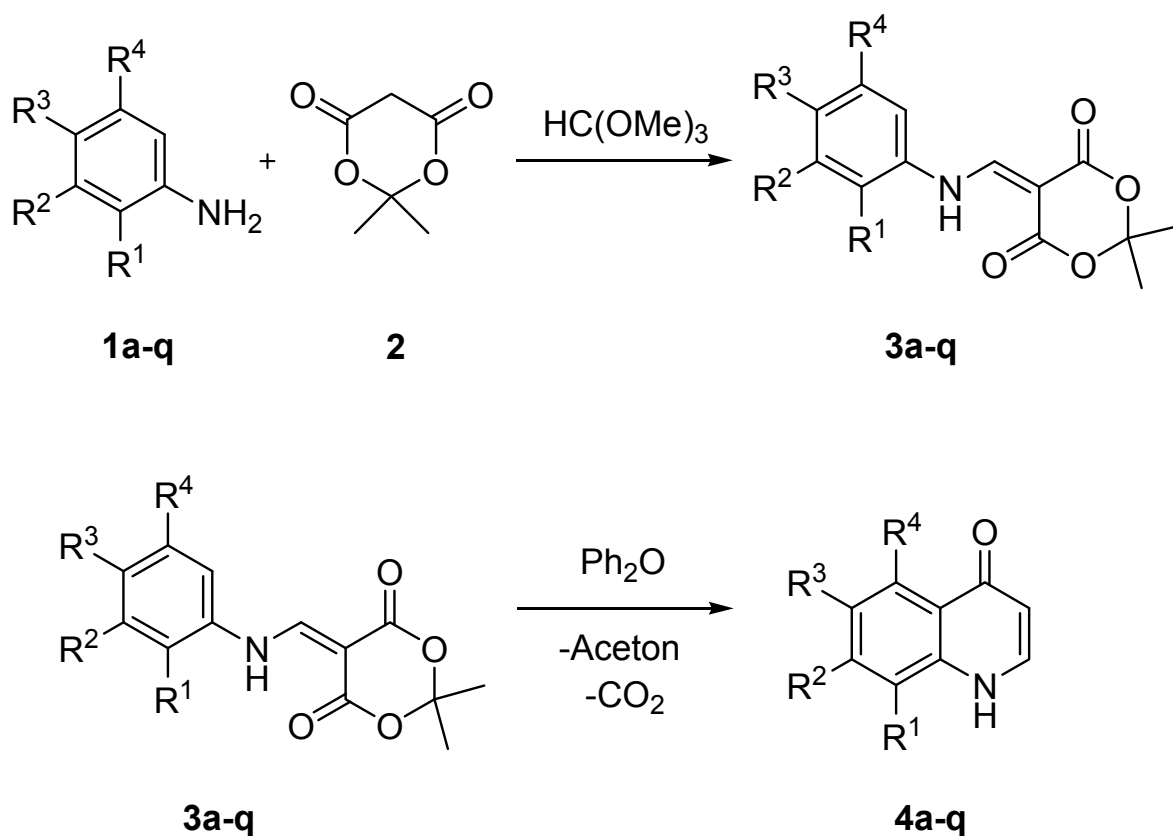
HEINDEL *et al.* bietet eine elegantere Methode zur Herstellung von 4-Chinolonen an^[17]. Hier ist der Schlüsselschritt die nucleophile Addition von Anilinen an Methylacetylen-carboxylat. Die folgende Cyclisierung des Anilinoacrylats ergibt direkt das gewünschte 2,3-unsubstituierte Produkt. Der Schwachpunkt dieser Synthese ist jedoch die außerordentlich lange Reaktionszeit im Additionsschritt bei der Verwendung von elektronenarmen Anilinen. So erhält man zum Beispiel das *p*-Nitroanilinaddukt nach sieben Tagen und das 3,5-Dichloranilinaddukt nach zehn Tagen in geringen bis moderaten Ausbeuten (14 % bzw. 40 %).

Die effizienteste Darstellungsmethode von Chinolonen ist die Thermolyse von Arylaminomethylen-Meldrum's-Säurederivaten **3**. Sie wurde 1969 patentiert^[18] und von CASSIS *et al.* genauer untersucht^[19].

2.1.3 Synthese neuer 4(1H)-Chinolone

Zur Ermittlung des präparativen Potentials der von CASSIS *et al.* entwickelten Methode wurden neue Untersuchungen angestellt, indem die verwendeten Aniline **1** systematisch variiert wurden.

So konnten sowohl halogen- als auch alkylsubstituierte Aniline erfolgreich umgesetzt werden. Um bei der Cyclisierung die Entstehung von Regioisomeren zu vermeiden, wurden allerdings nur symmetrisch substituierte oder ortho- substituierte Aniline eingesetzt (Cyclisierung nur in eine Richtung möglich). Bemerkenswerterweise gelang die Cyclisierung von mehrfach halogensubstituierten Meldrum's Säureaddukten **3** (sehr elektronenarme Aromaten) in guten bis sehr guten Ausbeuten.



Schema 1: Synthese neuer 4(1H)-Chinolone.

Bei dem Versuch, das unsymmetrische Meldrum's Säureaddukt **3l** zu cyclisieren, kam es zur Entstehung von Regioisomeren. Das Verhältnis von 7-Bromchinolon zu 5-Bromchinolon konnte mittels ^1H -NMR bestimmt werden.

In der **Tabelle 1** sind die Ergebnisse der diversitätsorientierten Untersuchungen dargestellt.

Tabelle 1: Produkte und Ausbeuten

1a-q	R¹	R²	R³	R⁴	3 (%)^a	4 (%)^a
a	-(CH) ₄ -		H	H	78	61
b	Ph	H	H	H	83	75
c	H	H	<i>t</i> Bu	H	75	55
d	Me	H	H	Me	96	67
e	H	Me	H	Me	69	76
f	Me	H	Me	Me	82	90
g	Me	H	Cl	H	73	69
h	Cl	H	Me	H	76	72
i	CF ₃	H	H	H	78	84
j	H	H	I	H	53	83
k	Br	H	H	H	72	70
l	H	Br	H	H	58	73*
m	Br	H	Br	H	68	54
n	Cl	H	Cl	H	80	78
o	Cl	Cl	H	H	45	62
p	Cl	H	H	Cl	84	61
q	Cl	H	Cl	Cl	75	71

^a Ausbeuten der isolierten Produkte

* das Verhältnis 5-Bromchinolon zu 7-Bromchinolon 1:1.6

Zusätzlich zur Standardanalytik konnten von den Verbindungen **3d**, **3e**, **3h**, **3i**, **3n** und **4o** Röntgenkristallstrukturanalysen angefertigt werden. Exemplarisch sind die Verbindungen **3d** und **4o** dargestellt (**Abb. 5, 6**).

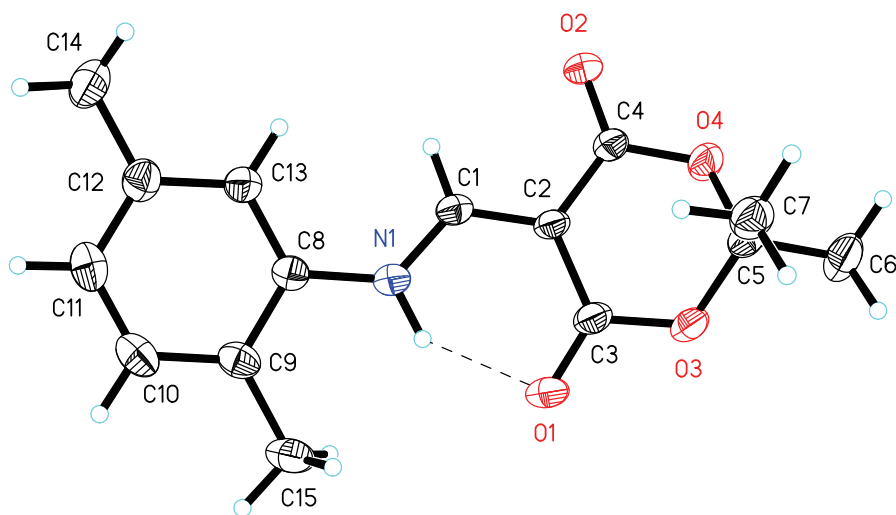


Abb. 5: ORTEP-Darstellung von **3d** mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide.

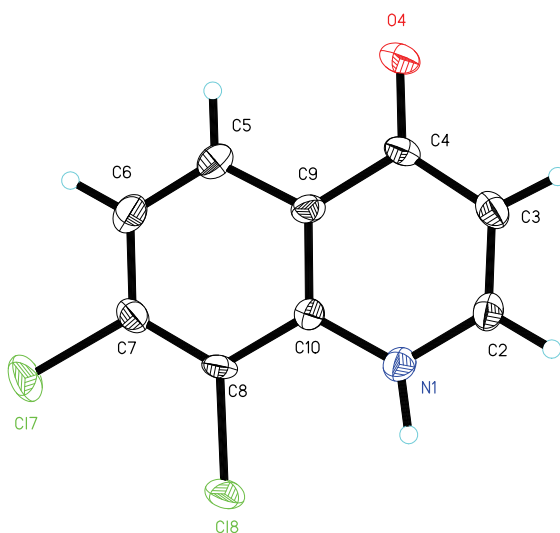


Abb. 6: ORTEP-Darstellung von **4o** mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide.

4(1*H*)-Chinolone sind Tautomere des 4-Hydroxychinolins. Während sämtlicher Untersuchungen wurde jedoch nur ein einfacher NMR-Datensatz beobachtet. Da die zu erwartenden Kopplungsmuster und chemischen Verschiebungen der beiden möglichen Tautomere weitestgehend ähnlich sind, war durch einfache NMR-Experimente nicht zu bestimmen, welches der beiden Tautomere vorliegt. Möglich ist auch eine schnelle Umwandlung der Tautomeren ineinander. Das Resultat wäre ein einfacher, gemittelter Signalsatz.

Die in **Abb. 6** dargestellte Röntgenkristallstrukturanalyse zeigt die Verbindung **4o** in Form des Chinolontautomers. Die Lage des Protons am Stickstoff wurde aus der Elektronendichtedifferenz ermittelt. Auch die Bindungslängen sprechen für das Chinolontautomer. Die Bindungslänge zwischen dem C₂ und dem C₃ liegt mit 134 pm im Bereich „normaler“ Doppelbindungen. Die C₃-C₄ Bindungslänge liegt jedoch mit 143 pm im „Einfachbindungsbereich“. Würde das 4-Hydroxychinolintautomer vorliegen, wäre der stickstoffhaltige Ring ebenfalls aromatisch und man würde sechs ähnlich lange Bindungen von circa 139 pm (Benzol) erwarten.

Da die Kristallstruktur nicht die Situation in Lösung widerspiegelt, ist die Tatsache, dass im Kristall das Chinolontautomer vorliegt, kein Beweis für die tatsächliche Tautomerenverteilung.

Zusammenfassend lässt sich aussagen, dass sich die „CASSIS *et al.*“ – Methode als eine potente Synthesevariante zur Herstellung von 2,3-unsubstituierten Chinolonen erwies. Es konnte eine Vielzahl neuer Verbindungen mit unterschiedlichsten Substitutionsmustern hergestellt werden. Dabei wurde festgestellt, dass wenn man die Möglichkeit von Regioisomeren ausschloss, der Einfluss von Art und Umfang der Substitution auf die erzielten Ausbeuten gering ist.

2.2 Vinylchroman-4-one und Analoga

2.2.1 Vinylchroman-4-one als Leitstrukturen in Natur und Medizin

In den meisten der heute verwendeten Medikamente sind die Wirkstoffe direkt aus der Natur isoliert, isolierte Verbindungen modifiziert oder Leitstrukturen imitiert worden.

Ein Beispiel dafür ist der Naturstoff Aposphaerin B **X**, welcher aus dem Extrakt des endophytischen Pilzes *Aposhaeria spec.* isoliert werden konnte^[20]. Diese Verbindung enthält eine 2-Vinylchroman-4-on- Struktur, die für ihre antimikrobiellen Eigenschaften bekannt ist^[21].

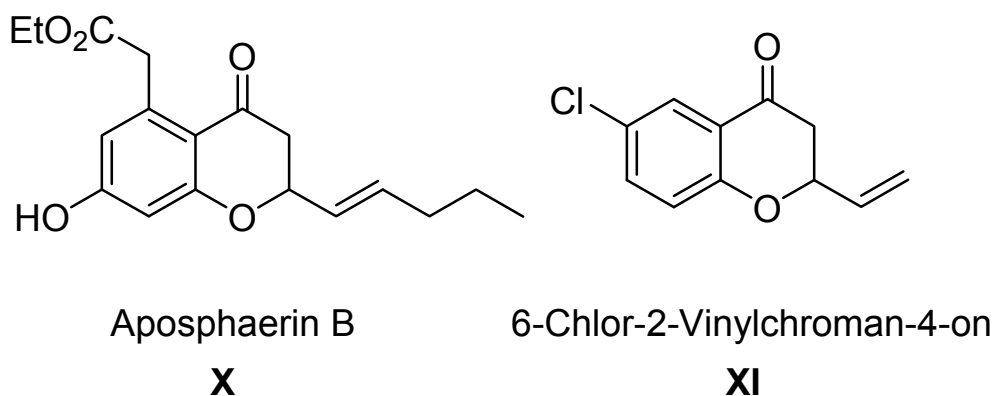


Abb. 7: Die 2-Alkenylchroman-4-one **X** und **XI**.

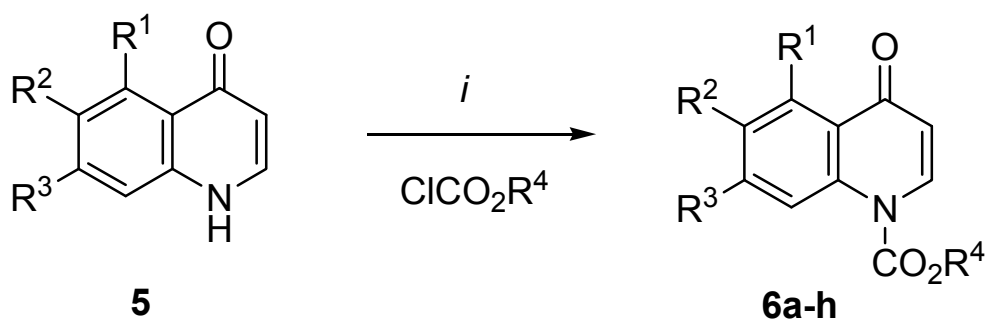
Im Arbeitskreis LANGER wurden diesbezüglich bereits weitere Untersuchungen zur Aufklärung von Struktur und Aktivitätszusammenhängen angestellt^[22]. Dabei erwiesen sich halogenierte Vinylchroman-4-one, wie zum Beispiel Verbindung **XI** (**Abb. 7**), als besonders antimikrobiell wirksam. Andere Alkenylsubstituenten in 2-Position setzten die antibiotische Wirkung herab.

Aufgabe dieser Arbeit war es zu untersuchen, wie die Verwendung von Schwefel- und Stickstoffanaloga die antimikrobielle Wirkung der Verbindung **XI** beeinflusst.

2.2.2 Vorbereitende Arbeiten

Der Schlüsselschritt bei der Synthese von 2-Vinylchroman-4-onen ist die durch Lewisäure generierte Aktivierung des Chromons. Hierbei wird mit TMSOTf *in situ* ein Pyryliumsalz (**A** im **Schema 3**) erzeugt, welches als Elektrophil fungiert und von dem Vinylmagnesiumbromid angegriffen wird.

Um das Stickstoffanalogon zu aktivieren (Lewisäurevermittelte Aktivierung zum Iminiumsalz), bedurfte es der Einführung einer Schutzgruppe am Stickstoff (**Schema 2**). Dies wurde mittels Chlorameisensäureester realisiert und man erhielt das *N*-Alkoxycarbonyl-geschützte Chinolon^[23].



Schema 2: Darstellung *N*-Alkoxycarbonyl- geschützter 4-Chinolone: *i*) **5** (1.0 Äquiv.), NaH (2.6 Äquiv.), ClCO_2R^4 (2.6 Äquiv.), THF, 20 °C, 48 h.

In der **Tabelle 2** sind die Ergebnisse der Schützungen dargestellt.

Tabelle 2: Produkte und Ausbeuten

6a-h	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	6 (%) ^a
a	H	Cl	H	Me	71
b	H	Br	H	Me	84
c	H	Br	H	Et	70
d	H	F	H	Me	63
e	Cl	H	Cl	Me	66
f	Me	H	Me	Allyl	79
g	H	F	H	Allyl	84
h	H	<i>t</i> Bu	H	Bn	45

^a Isolierte Ausbeuten

Zusätzlich zur Standardanalytik konnte von der Verbindung **6c** eine Röntgenkristallstrukturanalyse angefertigt werden (**Abb. 8**).

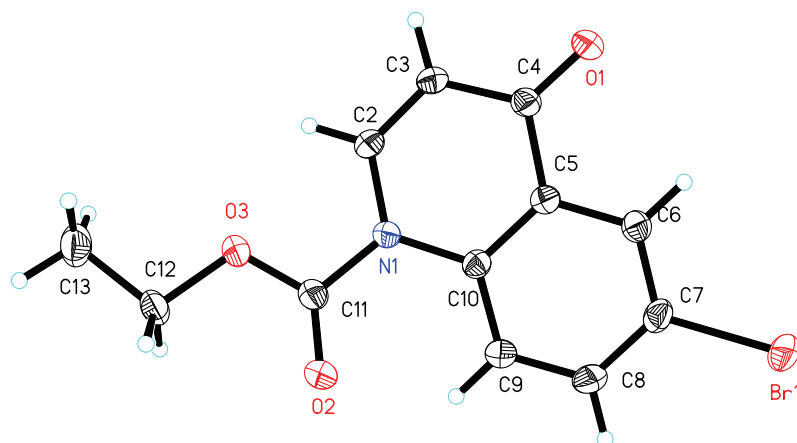


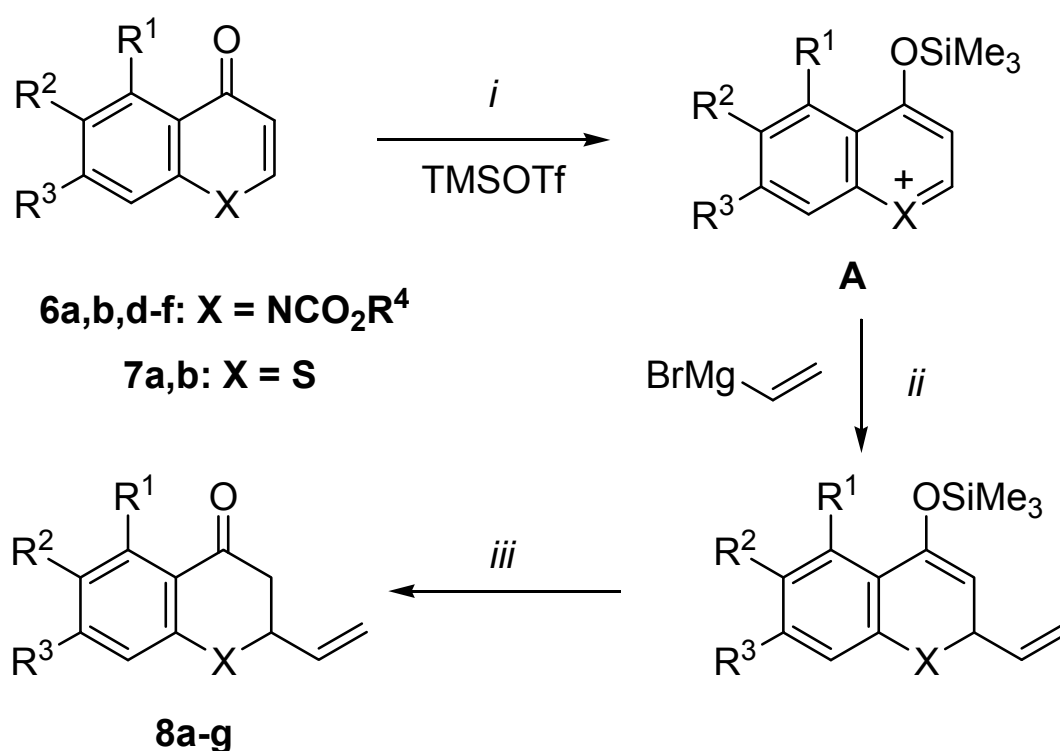
Abb. 8: ORTEP-Darstellung von **6c** mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide.

Die Thiochromone **7a,b** wurden aus kommerziell erhältlichen Thiochroman-4-onen durch Oxidation mit NCS erhalten^[24].

2.2.3 Synthese neuer Vinylchroman-4-on-Analoga

Die Darstellungsmethode von Vinylchroman-4-onen mittels TMSOTf-Aktivierung von Chromonen und Reaktion mit Vinyl-Grignardreagenz wurde bereits zu einem früheren Zeitpunkt im Arbeitskreis LANGER untersucht und optimiert^[22a].

Diese Methode ließ sich problemlos auf die Synthese der Stickstoff- und Schwefelanaloga anwenden (**Schema 3**).



Schema 3: Darstellung von 2-Vinylchroman-4-on-Analoga *i*) **6/7** (1.0 Äquiv.), TMSOTf (1.3 Äquiv.), 0 °C, 1 h; *ii*) THF, Vinylgrignard-Lsg. (1M in THF, 1.3 Äquiv.), -78 °C, 30 min; *iii*) NH₄Cl-Lsg. (1M, 10 mL/mmol **6/7**), -78 °C.

Tabelle 3: Produkte und Ausbeuten

Edukte	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	8a-g (%) ^a
7a	H	H	H	-	S	66
7b	H	Cl	H	-	S	42
6a	H	Cl	H	Me	NCO ₂ R ⁴	85
6b	H	Br	H	Me	NCO ₂ R ⁴	84
6d	H	F	H	Me	NCO ₂ R ⁴	53
6e	Cl	H	Cl	Me	NCO ₂ R ⁴	46
6f	Me	H	H	Allyl	NCO ₂ R ⁴	42

^a Isolierte Ausbeuten

2.2.4 Pharmakologische Untersuchung

Die synthetisierten 2 Vinylchroman-4-on-analoga wurden von Dr. habil. Michael Lalk am Institut für Pharmazie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald auf ihre antimikrobielle Aktivität untersucht. Die Ergebnisse sind in der **Tabelle 4** zusammengefasst.

Als Testmethode wurde der Agardiffusionstest verwendet^[25]. Hierbei wird auf ein Agarvollmedium eine Suspension eines Testkeims ausplattiert. Auf die so präparierte Agarplatte wird ein rundes Stück Filterpapier aufgebracht, welches zuvor eine definierte Menge der zu testenden Substanzen (im geeigneten Lösemittel gelöst) in sich aufgenommen hat. Bei antibiotischer Aktivität der Verbindung erkennt man nun nach Inkubation der Platten Plaques (Hemmhöfe), auf denen kein Mikroorganismus wächst. Der Durchmesser der Plaques ist zu der Toxizität der Testsubstanz für den Modellorganismus proportional.

Im Einzelnen wurden als gram-negative Bakterien die Stämme *Escherichia coli* und *Pseudomonas aeruginosa* eingesetzt. Bei den gram-positiven Bakterien kamen *Bacillus subtilis* und *Staphylococcus aureus* zum Einsatz. Insbesondere *S. aureus* stellt einen interessanten Testkeim dar, da er für viele Infektionen im Krankenhaus verantwortlich gemacht wird und viele Stämme bereits resistent gegen eine Vielzahl von Antibiotika sind.

Tabelle 4: Ergebnisse der Pharmakologischen Untersuchung

Verbindung	<i>B. subtilis</i>	<i>E. coli</i>	<i>C. maltosa</i>	<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginosa</i>
6f	r	r	r	r	r
6g	r	r	r	r	r
8a	r	r	12	r	r
8b	r	r	12	r	r
8c	r	r	r	r	r
8d	r	r	r	r	r
8e	r	r	r	r	r
8f	r	r	r	r	r
8g	r	r	r	r	r
XI	35	23	>40	>40	n.b.
Gentamicin	n.b.	n.b.	35	n.b	n.b
Ampicillin	n.b.	n.b.	n.b.	22	n.b.

Angabe der Hemmhofdurchmesser in mm (inkl. Testplättchen von 6mm)

r = resistent (kein Hemmhof)

n.b. = nicht bestimmt.

Die Verbindungen **6f** und **6g** entsprechen nicht der Leitstruktur der 2 Vinylchroman-4-one. Da sie jedoch eine gewisse strukturelle Ähnlichkeit besitzen, schien die Testung hinsichtlich ihrer biologischen Aktivität lohnend.

Wie in **Tabelle 4** ersichtlich, waren die Ergebnisse der pharmakologischen Testungen ernüchternd. Keine der Vinylchromanonanaloga war auch nur annähernd so antimikrobiell wirksam, wie die Sauerstoffverbindungen. Lediglich die Schwefelanaloga **8a** und **8b** zeigten eine geringe Aktivität gegen die Hefe *Candida maltosa*.

2.3 Darstellung von 2,5-Dihydrooxepino[3,2-*c*]chinolinen

2.3.1 Darstellung von Diallylvorstufen und Ringschlussmetathese

Die Ringschlussmetathese ist ein sehr gutes Instrument, um aus acyclischen Dienen cyclische Systeme aufzubauen^[26].

Die dafür notwendigen Katalysatoren wurden von den Nobelpreisträgern Grubbs und Shrock entwickelt. Diese Rhutenium-Carbenkomplex-Katalysatoren (z.B. **13** im **Schema 4**) haben sich im Laboralltag als gut handhabbar erwiesen und tolerieren viele funktionelle Gruppen^[27].

Um Ringschlussmetathesen an Aromaten bzw. Heteroaromaten durchzuführen, benötigt man Strategien zur Einführung von Dienen. Hierbei haben sich verschiedenste Allylierungsreaktionen^[28] in Kombination mit Claisenumlagerungen^[29] bewährt.

Folglich schien diese Methode auch das Mittel der Wahl für die Synthese von Oxepin-kondensierten Chinolinen zu sein.

2.3.2 Synthese von 2,5-Dihydrooxepino[3,2-*c*]chinolinen

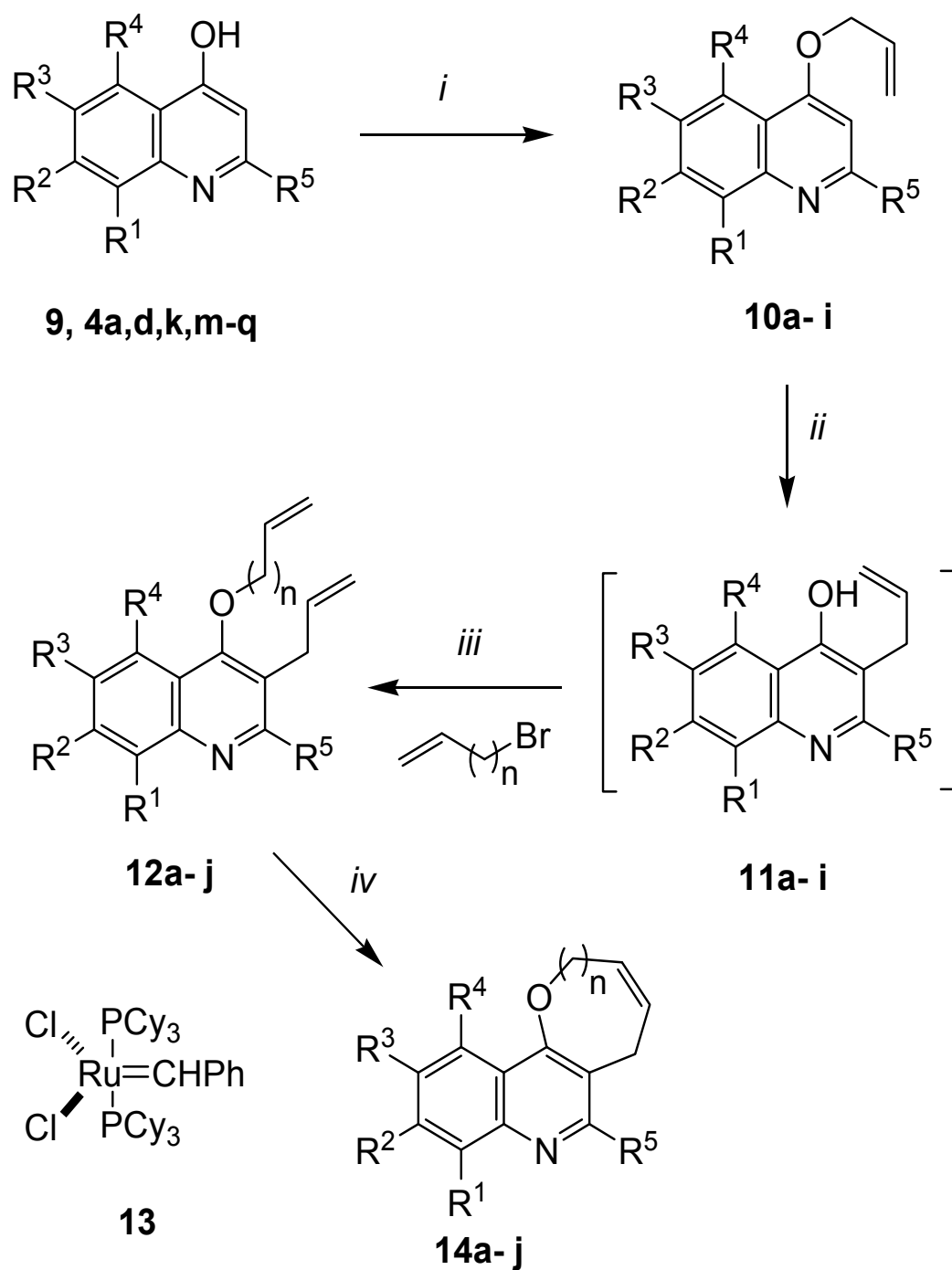
Zur Herstellung von *O*-allylierten Chinolonen wurde (Darstellung Chinolone siehe **Kap. 2.1.**) die Standardmethode zur Allylierung von Phenolen verwendet^[30]. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Chinolone wurde jedoch anstelle von Aceton DMF als Lösemittel verwandt. Bemerkenswerterweise konnte ausschließlich die Bildung des Sauerstoff- allylierten Produkts (**10a-i** im **Schema 4**) beobachtet werden. Eine denkbare (Tautomerie Siehe **Kap. 2.1**), auch in der Literatur beschriebene Stickstoffallylierung^[31] fand nicht statt.

Die Claisenumlagerung wurde ebenfalls nach Standardbedingungen (lösemittelfreies Erhitzen) durchgeführt^[32]. Die Reaktion ließ sich gut überwachen, da die entstandenen 3-Allyl-4-hydroxychinoline (**11a-i** im **Schema 4**) sehr hohe Schmelzpunkte besitzen und bei der Reaktionstemperatur von 200 °C fest sind. Optimierungsversuche der Umlagerung haben gezeigt, dass sobald der Inhalt des ACE-Druckrohres erstarrt ist noch ca. 30 min nachgeheizt werden muss, um einen möglichst vollständigen Umsatz zu erhalten. Da sich mittels Dünnschichtchromatographie kein Edukt und kaum Nebenprodukte detektieren ließen, musste das Claisen- umgelagerte Produkt nicht gereinigt werden und wurde direkt für die zweite

Allylierung eingesetzt. Die zweite *O*-Allylierung wurde analog zur ersten Allylierung durchgeführt.

REISER *et al.* und LAMBERT *et al.* beschrieben Probleme bei der Ringschlussmetathese mit stickstoffhaltigen Edukten^[33]. Sie beobachteten den Abbruch des katalytischen Cyclus und beschrieben als Grund dafür die Koordination des Rhuteniums am freien Elektronenpaar des Stickstoffs.

Solche oder ähnliche Beobachtungen wurden bei den hier durchgeführten Experimenten nicht gemacht. Die Metathese funktionierte glatt und es konnten sehr gute bis exzellente Ausbeuten erreicht werden.



Schema 4: Darstellung der 2,5-Dihydrooxepino[3,2-*c*]chinoline; *i*) **9/4** (1.0 Äquiv.), K_2CO_3 (2.0 Äquiv.), $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ (1.1 Äquiv.), DMF, 90 °C, 4 h; *ii*) **10a-i**, 200 °C, 1 h; *iii*) **11a-i**, K_2CO_3 (2.0 Äquiv), $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ oder $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ (1.1 Äquiv.), DMF, 90°C, 4 h; *iv*) **12a-j**, **13** (5 mol-%), CH_2Cl_2 , 20 °C, 8-12 h.

2.3.3 Produkte und Ausbeuten

In der **Tabelle 5** sind die Ergebnisse der diversitätsorientierten Untersuchungen zu den 2,5-Dihydrooxepino[3,2-*c*]chinolinen zusammengefasst.

Tabelle 5: Produkte und Ausbeuten

	Edukte	<i>n</i>	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	10 (%) ^a	12 (%) ^a	14 (%) ^a
a	9^c	1	H	H	H	H	Me	64	55	83
b	4d	1	Me	H	H	Me	H	70	64	80 ^b
c	4m	1	Br	H	Br	H	H	69	70	95
d	4k	1	Br	H	H	H	H	77	69	91
e	4n	1	Cl	H	Cl	H	H	66	76	90
f	4o	1	Cl	Cl	H	H	H	75	70	96
g	4p	1	Cl	H	H	Cl	H	62	55	95
h	4q	1	Cl	H	Cl	Cl	H	61	71	93
i	4q	2	Cl	H	Cl	Cl	H	61	42	78
j	4a	1	-(CH) ₄ -		H	H	H	83	54	85

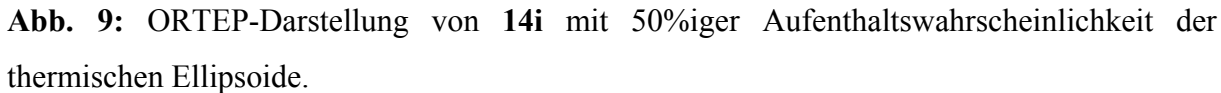
^a Isolierte Ausbeuten

^b Produkt in Lösung instabil

^c Kommerziell erhältlich

Zusätzlich zur Standardanalytik konnte von der Verbindung **14i** eine Röntgenkristallstrukturanalyse angefertigt werden (**Abb. 9**).

Die Ergebnisse dieses Abschnittes wurden bereits publiziert^[34].



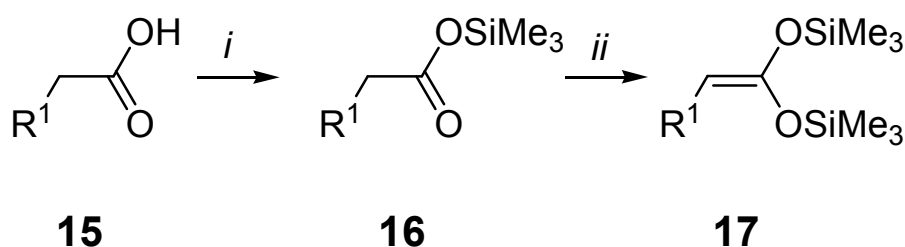
Auf Grund der strukturellen Ähnlichkeit mit den Vinylchromanonen wurden die Verbindungen **10c**, **12c** und **12g** auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit untersucht. Diese Tests wurden am Institut für Pharmazie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald durchgeführt (Siehe Pharmakologische Untersuchung **Kap. 2.2.4**).

20

2.4 Synthese von 3-Hydroxymaleinsäureanhydriden durch Cyclisierung von 1,1-Bis(trimethylsilyloxy)ketenacetalen mit Oxalylchlorid

2.4.1 Darstellung und Verwendung von 1,1-Bis(trimethylsilyloxy)ketenacetalen

1,1-Bis(trimethylsilyloxy)keteneacetale **17** stellen eine wichtige Klasse von Building Blocks in der organischen Chemie dar. Sie repräsentieren elektroneutrale Syntheseäquivalente für 1,3-O,C-Dinucleophile und sind sehr gute Cyclisierungsbausteine in „Eintopfreaktionen“^[35].

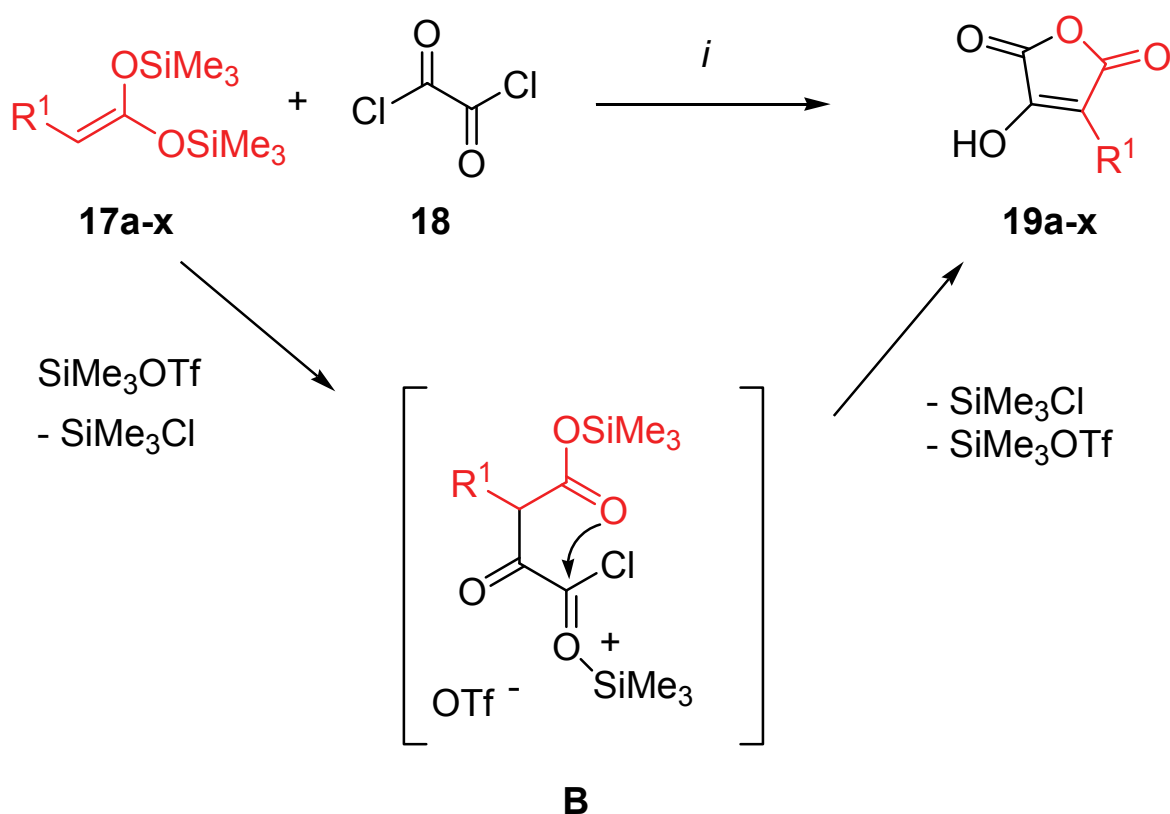


Schema 5: Darstellung von 1,1-Bis(trimethylsilyloxy)ketenacetalen; *i*) **15** (1.0 Äquiv.), THF (1.0 mL/10 mmol **15**), Pyridin (0.5 mL/10 mmol **15**), 0 °C 30 min, HMDS (1.0 Äquiv.), TMSCl (0.5 Äquiv.), 20 °C, 12 h; *ii*) HMDS (1.3 Äquiv.), Tetrahydrofuran (1.0 mL/10 mmol **16**), n-BuLi (1.3 Äquiv., 2.5 M Lösung in Hexan), -78 °C, 20 min, **16** (1.0 Äquiv.), TMSCl (1.5 Äquiv.), 16 h.

Die Darstellungsmethode (**Schema 5**) ist ein- oder zweistufig und in der Literatur beschrieben^[36]. Sie beruht im ersten Schritt auf der Deprotonierung von α -substituierten Essigsäuren **15** durch Pyridin und anschließender *O*-Silylierung. Die so erhaltenen monosilylierten Verbindungen vom Typ **16** wurden in einem zweiten Schritt am C_α ein weiteres mal deprotoniert (stärkere Base, Li-HMDS) und erneut *O*-silyliert. Man erhält so die maskierten Dianionen **17** (1,1-Bis(trimethylsilyloxy)ketenacetale).

2.4.2 Synthese von 3-Hydroxymaleinsäureanhydriden

Bei der Lewis säure- katalysierten Reaktion von 1,1-Bis(trimethylsilyloxy)ketenacetalen mit Oxalylchlorid handelt es sich um eine Eintopf cyclisierung. Oxalylchlorid ist das Säurechlorid der Oxalsäure und ein sehr gutes 1,2- Dielektrophil. Im Arbeitskreis LANGER wurde Oxalylchlorid auch schon früher erfolgreich bei Cyclisierungsreaktionen eingesetzt^[37].



Schema 6: Synthese von 3-Hydroxymaleinsäureanhydriden: *i*) 17a-x (1.0 Äquiv.), 18 (1.3 Äquiv.), TMSOTf (0.5 Äquiv.), CH₂Cl₂, -78 °C, 12 h, 20 °C, 3 h.

Im ersten Schritt der Reaktion greift das nucleophile C_α des 1,1-Bis(trimethylsilyloxy)ketenacetals eines der elektrophilen Zentren des Oxalylchlorids an (**B** im **Schema 6**).

Im folgenden Cyclisierungsschritt greift das weniger nucleophile Zentrum des Ketenacetals das verbleibende elektrophile Kohlenstoffatom des Oxalylchlorids an und man erhält einen sauerstoffhaltigen Fünfring ([3+2] Cyclisierung).

Die so hergestellten 3-Hydroxymaleinsäureanhydride stellen ihrerseits wichtige Vorstufen in der Organischen Chemie dar^[38]. Sie sind zum Beispiel selbst Building Blocks für Cycloadditionen ([4+2], [3+2] oder [2+2])^[39] oder bieten Zugang zu interessanten Naturstoffen^[40].

Mit dieser eleganten Eintopfreaktion ließen sich eine ganze Reihe neuer 4-substituierter 3-Hydroxymaleinsäureanhydride herstellen. Durch Variation der 1,1-Bis(trimethylsilyloxy)ketenacetale gelang es unterschiedlichste Reste einzuführen.

Eine Ausnahme stellen Halogen- substituierte Alkylreste (z.B. 3-Chlorpropionsäure) dar. Es war nicht möglich, ausgehend von den monosilylierten Verbindungen halogenhaltiger Alkansäuren **16** die entsprechenden 1,1-Bis(trimethylsilyloxy)ketenacetale herzustellen. Der Grund dafür ist wahrscheinlich eine, durch den –I-Effekt des Halogens verursachte, Deprotonierung am Halogenkohlenstoff und eine anschließende C- Silylierung. Weitere Ursachen könnten jedoch auch während der Reaktion auftretende Cyclisierung und Polymerisierungsreaktionen gewesen sein.

Die Cyclisierungen zu den Anhydriden gelangen in mäßigen bis guten Ausbeuten. Nur sperrige Reste wie der *tert*-Butyl- oder Benzhydrylrest (**19g** bzw. **19k**) verschlechterten die Ausbeute dramatisch. Dieser Umstand ist durch die sterische Hinderung erklärbar.

Die Ergebnisse dieser Arbeit entstanden in Zusammenarbeit mit Esan Ullah und wurden sowohl als Kurzmitteilung als auch als Full-Paper publiziert^[41]. Die Produkte und Ausbeuten sind in **Tabelle 6** dargestellt.

Tabelle 6: Produkte und Ausbeuten

19	R¹	16 (%)^a	17 (%)^a	19 (%)^a
a	Me	54	62	20
b	Et	66	70	36
c	<i>n</i> -Pr	80	74	42
d	<i>n</i> -Pent	74	75	50
e	<i>n</i> -Oct	78	64	56
f	<i>n</i> -Dodec	89	94	71
g	<i>t</i> -Bu	61	92	17
h	<i>c</i> Hex	80	87	60
i	(<i>c</i> Pent)CH ₂	84	85	62
j	(<i>c</i> Hex)(CH ₂) ₂	89	78	63
k	Ph ₂ CH	91	92	30
l	Ph	92	92	70
m	4-MeC ₆ H ₄	83	87	73
n	4-ClC ₆ H ₄	77	86	65
o	4-FC ₆ H ₄	83	91	53
p	4-MeO(C ₆ H ₄)	78	83	70
q	3,4-(MeO) ₂ (C ₆ H ₃)	85	70	45
r	4-PhC ₆ H ₄	84	88	57
s	Thien-2-yl	96	83	62
t	MeO	53	53	53
u	PhO	72	92	50
v	BnO	69	47	40
w	PhS	84	86	50
x	Allyl	52	82	20

^a Isolierte Ausbeuten

Zusätzlich zur Standardanalytik konnte von der Verbindung **19o** eine Röntgenkristallstrukturanalyse angefertigt werden (**Abb. 10**).

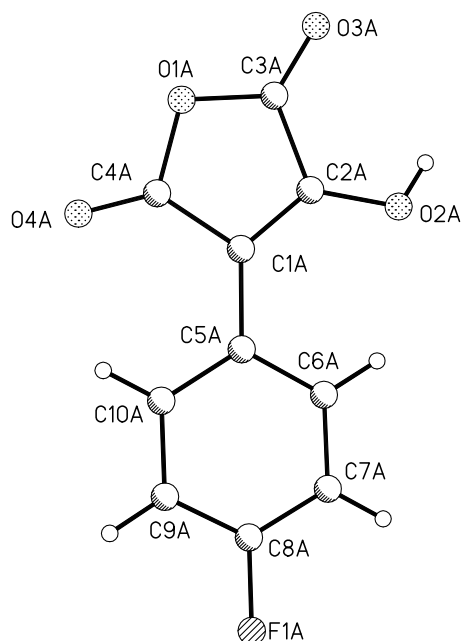


Abb. 10: ORTEP-Darstellung von **19o** mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide.

2.5 Synthese von 1,4-Diaza-7-oxabicyclo[4.3.0]non-2-en-6-onen durch Cyclisierung von 1,1-Bis(trimethylsiloxy)ketenacetalen mit Pyrazin und Chinoxalin

2.5.1 Pyrazin und Chinoxalin als stickstoffhaltige Dielektrophile

Pyrazin und Chinoxalin sind stickstoffhaltige Heteroaromaten und kommen als Kernstruktur in einer Vielzahl von Naturstoffen und potentiellen Medikamenten vor^[42]. So ist zum Beispiel das Chlofazimin **XII** ein wichtiger Wirkstoff zur Behandlung von Lepra oder das Riboflavin **XIII** (Vitamin B₂) ein wichtiges Co-Enzym im menschlichen Stoffwechsel (**Abb. 11**).

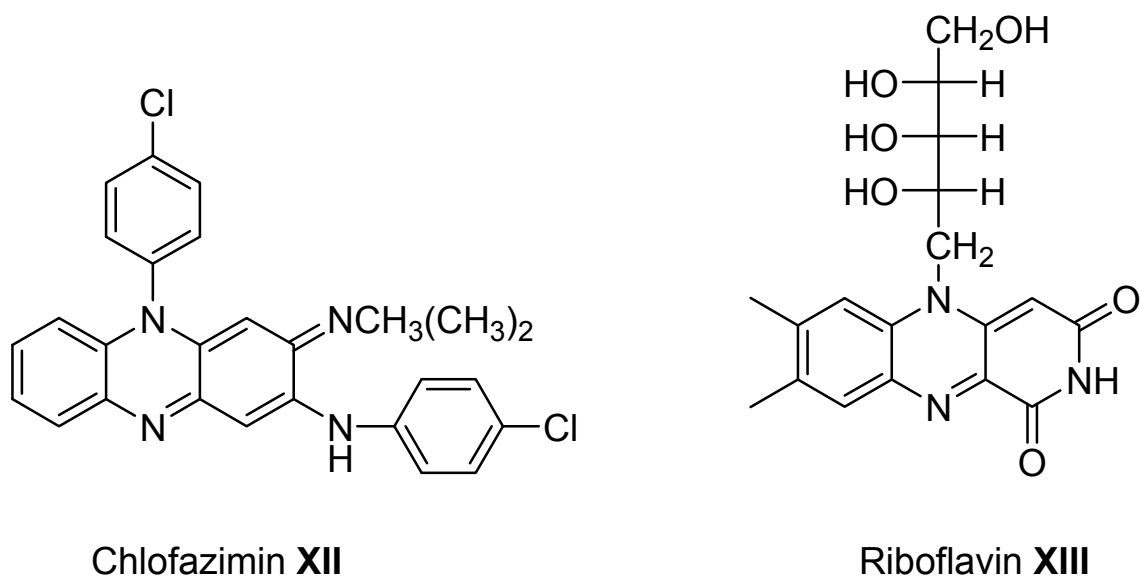


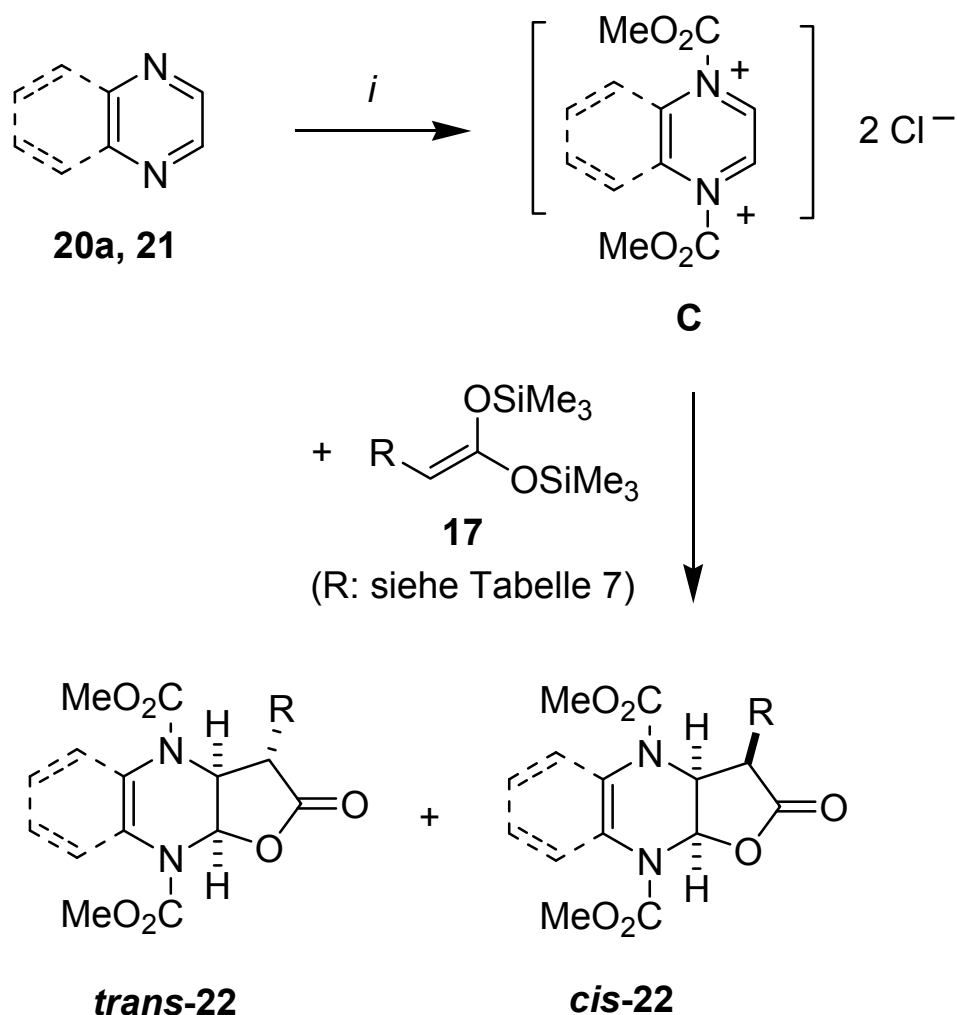
Abb. 11: Die Chinoxalinderivate Chlofazimin **XII** und Riboflavin **XIII**.

Chinolinium- und Isochinoliniumsalze können durch Alkylierungs- oder Acylierungsreaktionen von Chinolin und Isochinolin generiert werden und stellen wichtige Elektrophile dar, die häufig beim Aufbau von Alkaloidstrukturen Verwendung finden^[43].

Diese Strategie kann auch bei Heteroaromaten mit zwei Stickstoffatomen wie zum Beispiel Pyrazin, Chinoxalin aber auch Pyrimidin oder Chinazolin angewendet werden. Man erhält Dielektrophile, die sich gut für Cyclisierungsreaktionen mit Dinucleophilen eignen^[44].

2.5.2 Darstellung von 1,4-Diaza-7-oxabicyclo[4.3.0]non-2-en-6-onen

Bei der Cyclisierung von 1,1-Bis(trimethylsiloxy)ketenacetalen mit Pyrazin und Chinoxalin zu 1,4-Diaza-7-oxabicyclo[4.3.0]non-2-en-6-onen wird im ersten Schritt der entsprechende Heterocyclus mittels Methylchlorformiat aktiviert. Das dabei gebildete Iminiumsalz **C** (**Schema 7**) wird nun von Dinucleophil **17** abgefangen, wobei der erste Angriff auf das Iminiumsalz vom reaktiveren Zentrum des Bissilylketenacetals (C_α) ausgeht. Im anschließenden Cyclisierungsschritt greift das freie O- Nucleophil das verbleibende elektrophile Zentrum des Heterocycluss an und es kommt zu einer Ausbildung eines sauerstoffhaltigen Fünfringes ([3+2]).



Schema 7: Synthese von 1,4-Diaza-7-oxabicyclo[4.3.0]non-2-en-6-onen; *i*) **20/21** (1.0 Äquiv.), **17** (1.4 Äquiv.), ClCO_2Me (4.0 Äquiv.), CH_2Cl_2 , 20 °C, 12 h.

2.5.3 Stereochemische Aspekte

Bei der Cyclisierung von 1,1-Bis(trimethylsiloxy)ketenacetalen mit Pyrazin und Chinoxalin kam es zur Ausbildung von Diastereomeren. Aufgrund des Reaktionsmechanismus und des Abstandes der reaktiven Positionen des 1,3-Dinucleophils können die Brückenkopf-Wasserstoffatome nur *syn* zueinander stehen und verhalten sich somit wie ein Stereozentrum. Da das ehemalige Alpha-C-Atom des Bis(silyl)ketenacetals ebenfalls „asymmetrisch“ ist, besitzt die entstandene Verbindung zwei Stereozentren und ist somit in der Lage, Diastereomere auszubilden. Wie im nächsten **Abschnitt 2.5.4** gezeigt wird, konnten die Diastereomere säulenchromatographisch getrennt werden. Es gelang ebenfalls, die relativen Konfigurationen der Stereozentren aufzuklären.

2.5.4 Produkte und Ausbeuten

Wie die **Tabelle 7** zeigt gelang es verschiedene aliphatische und alicyclische Reste in guten bis moderaten Ausbeuten einzuführen. Trotz mehrfacher Versuche und Variation der Substituenten gelang es jedoch nicht, aromatisch substituierte 1,1-Bis(trimethylsiloxy)ketenacetale mit Pyrazin und Chinoxalin zu cyclisieren. Der Grund dafür konnte auch nach intensiven Untersuchungen nicht gefunden werden.

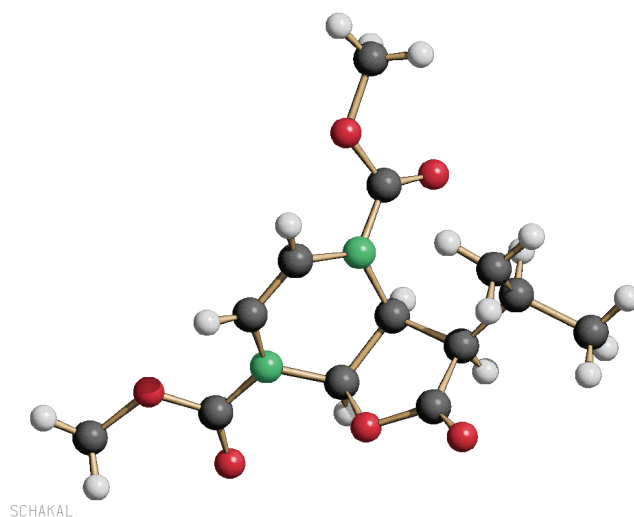
Die isolierten Diastereomere wurden vollständig charakterisiert und es wurden mit den Diastereomerenpaaren **22g** und **22m** weitere zweidimensionale NMR-Experimente durchgeführt (^1H , ^1H COSY; ^1H , ^1H NOESY; HSQC; HMBC).

Da nur in einem der beiden NOESY-Spektren der Diastereomerenpaare Korrelationen zwischen den Brückenkopf-Wasserstoffatomen und dem Proton am asymmetrischen C-Atom zu beobachten waren, kann dies als Beweis für die relative Konfiguration gewertet werden (alle Protonen stehen auf der selben Seite). Dieser Befund wurde auch durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse der Verbindung *cis*-**22g** bestätigt (**Abb. 12**).

Die Ergebnisse dieser Arbeit entstanden in Zusammenarbeit mit Esan Ullah und wurden bereits als Full-Paper publiziert^[45].

Tabelle 7: Produkte und Ausbeuten

	20/21	17 (R=)	<i>trans</i> 22 (%) ^a	<i>cis</i> 22 (%) ^a
a	20	Et	19	28
b	20	<i>n</i> -Pr	29	21
c	20	<i>n</i> -Bu	11	25
d	20	<i>n</i> -Dodec	30	15
e	20	<i>i</i> -Pr	27	33
f	20	<i>c</i> -Hex	28	27
g	20	CH ₂ (<i>c</i> Pent)	32	24
h	20	(CH ₂) ₂ (<i>c</i> Hex)	25	12
i	21	Et	12	24
j	21	<i>n</i> -Pr	40	26
k	21	<i>n</i> -Bu	30	39
l	21	<i>n</i> -Dodec	26	20
m	21	<i>i</i> -Pr	20	35
n	21	<i>c</i> -Hex	38	11

^a Isolierte Ausbeuten**Abb. 12:** Schakal-Darstellung von *cis*-**22g** mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide.

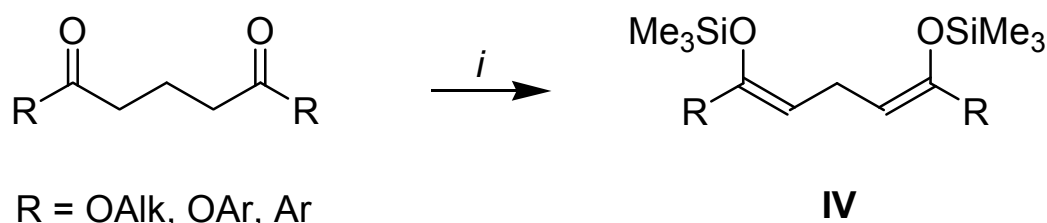
2. 6 Cyclisierung von 1,5-Bis(trimethylsiloxy)enolethern mit Pyrazin und Chinoxalin

2.6.1 Darstellung von 1,5-Bis(trimethylsiloxy)enolethern

1,3-Bis(trimethylsiloxy)enolether werden aus den korrespondierenden Diketonen hergestellt. Für die Synthese von 1,3-Bis(trimethylsiloxy)enolethern verwendete Ausgangsstoffe sind 1,3-Diketone oder β -Ketoester. D. h. sowohl die Sauerstoffatome als auch die beiden nucleophilen Zentren befinden sich in einem 1,3-Abstand.

Ausgangsstoffe für die Herstellung von 1,5-Bis(trimethylsiloxy)enolether sind ebenfalls Dicarbonylverbindungen. Im Unterschied zu den 1,3-Bis(trimethylsiloxy)enolethern sind hier die Carbonyleinheiten fünf Kohlenstoffe voneinander entfernt. Die nucleophilen Zentren befinden sich jedoch ebenfalls in einem 1,3-Abstand.

Edukte für die Herstellung von 1,5-Bis(trimethylsiloxy)enolethern sind Glutarsäurediester oder andere 2,6-Heptandione, die am C₁ und am C₇ keinen Wasserstoff tragen (z.B. 1,5-Diphenylpentan-1,5-dion).



Schema 8: Synthese der Verbindungen vom Typ **IV**: *i*, LDA (2.3 Äquiv.), THF, -78°C , 2 h; TMSCl (2.5 Äquiv.), $-78 \rightarrow 20^\circ\text{C}$, 6 – 12 h.

Die Protonen am C _{α} und am C _{γ} sind in gleichem Maße acid und können durch LDA entfernt werden. 1,5-Bis(trimethylsiloxy)enolether lassen sich somit durch LDA-Deprotonierung und anschließende Silylierung mit TMSCl in einem Schritt herstellen.

2.6.2 Reaktion von 1,5-Bis(trimethylsiloxy)enolethern mit Diiminiumsalzen

Die Notwendigkeit, sich mit dem Aufbau polycyclischer Verbindungen mit Chinoxalingrundkörper zu beschäftigen, wurde bereits im **Kap. 2.5** erörtert.

In diesem Kapitel sollte es darum gehen, das Chinoxalin mit maskierten 1,3-C,C-Dianionen zur Reaktion zu bringen.

Wie die Arbeiten von Andreas Schmidt *et al.* zeigten, reagierte das Chinoxalin nicht wie erwartet mit den 1,3-Bis(trimethylsiloxy)enolethern **III** (**Abb. 2**). Der Aufbau des erwarteten fünfgliedrigen Carbacyclus **XIV** blieb aus und die Cyclisierung erfolgte über den Sauerstoff^[46]. Man erhielt Verbindungen der Struktur **XV** (**Abb. 13**).

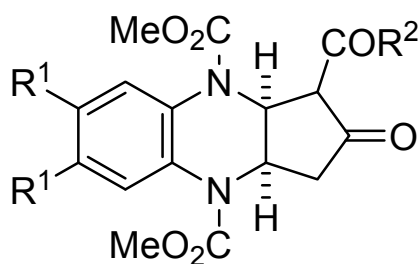
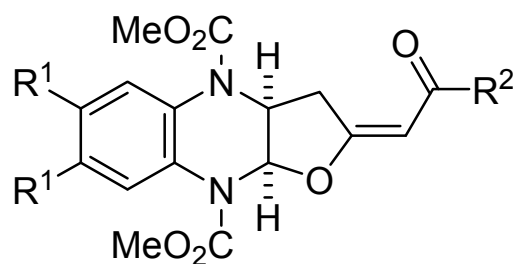
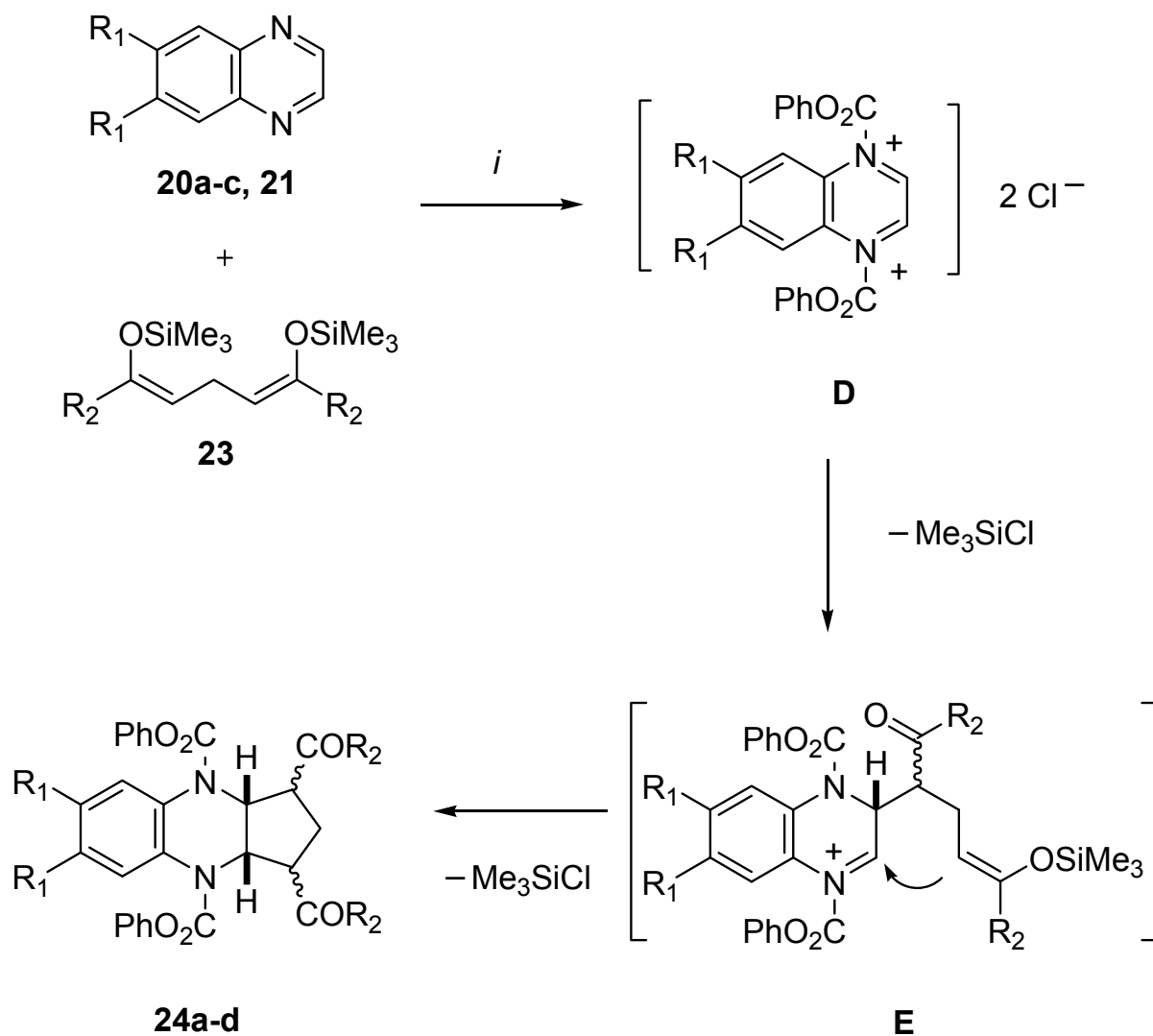
**XIV****XV**

Abb. 13: Produkte der Cyclisierung von 1,3-Bis(silylenolethern) mit Chinoxalinen: Produkt **XIV** (erwartet), Produkt **XV** (gefunden).

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass die Cyclisierung von 1,5-Bis(trimethylsiloxy)enolethern mit Chinoxalinen in der „erwarteten“ Weise abliefen. Die Reaktion beginnt wieder mit der *in situ* Aktivierung des Chinoxalins. Das somit generierte Diiminiumsalz (**D** im **Schema 9**) wird erst von dem einen nucleophilen Zentrum des 1,5-Bis(trimethylsiloxy)enolethers angegriffen. Der zweite Angriff des Nucleophils erfolgt von derselben Seite wie der erste Angriff (**E** im **Schema 9**) und man erhält die Produkte **24a-c**. Die Reaktion mit dem Pyrazin **21** erfolgt nach gleichem Mechanismus und man erhält Produkt **24d**.

Die Brückenkopf-Wasserstoffatome können nur *syn* zueinander stehen und verhalten sich somit wie ein Stereozentrum. In dem entstandenen Produkt gibt es also drei Stereozentren, was die Möglichkeit von drei Diastereomeren eröffnet (**Abb. 14**).



Schema 9: Cyclisierung von 1,5-Bis(silylenolethern) mit Chinoxalinen: *i*) **20/21** (1.0 Äquiv.), **23** (1.4 Äquiv.), ClCO₂Ph (3.0 Äquiv.), CH₂Cl₂, 20 °C, 12 h.

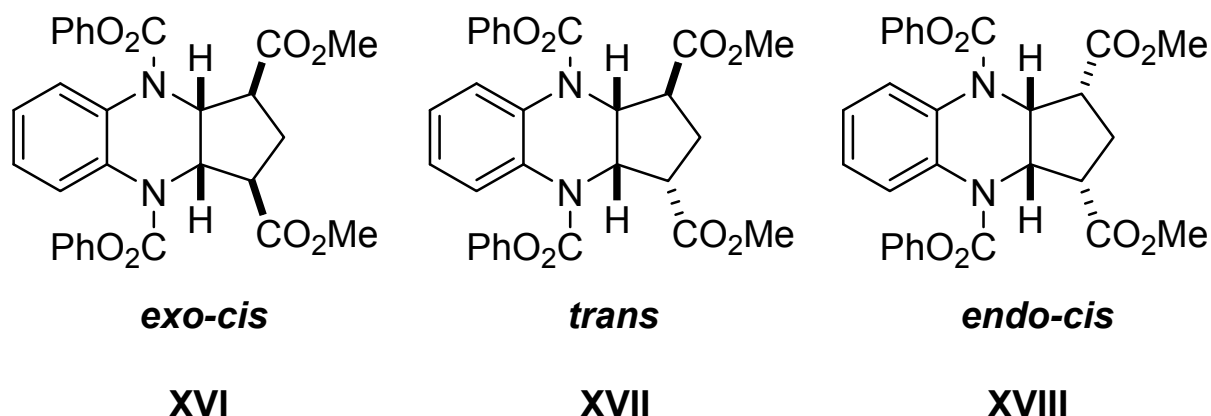


Abb. 14: Mögliche Diastereomere des Produkts **24a**.

Nach Beendigung der Reaktion konnten mittels Dünnschichtchromatographie zwei sehr ähnlich laufende (R_f -Werte fast gleich) Produktspecks detektiert werden. Es gelang, die Produktspecks säulenchromatographisch zu trennen.

Der Molpeak im Massenspektrum beider isolierten Verbindungen war identisch. Auch die Standard NMR-Experimente wiesen eine große Ähnlichkeit auf.

Die Frage, die es zu untersuchen galt, war ob es sich bei diesen beiden isolierten Verbindungen um zwei der drei möglichen Diastereomere handelt oder aus einem Diastereomer und einem Gemisch aus den beiden anderen Diastereomeren (ein Produkt reines Diastereomer und ein Produkt Gemisch).

Diese NMR-Untersuchungen gestalteten sich als sehr schwierig, weil es aufgrund der gehinderten Drehbarkeit der *N*-Phenoxycarbonyl-gruppen (Doppelbindungsanteile) zu starken dynamischen Effekten kam. Der Koaleszenzpunkt bei Raumtemperatur verursachte extreme Signalverbreiterungen und Signalverdopplungen. Es war somit unmöglich, nur anhand von Standard NMR-Experimenten zwischen Rotameren und Diastereomeren zu unterscheiden. Auch durchgeführte Tieftemperaturmessungen brachten durch die Vielzahl von Signalen (jedes Rotamer verhält sich faktisch wie ein eigenes Stereozentrum, was die Möglichkeiten von Diastereomeren vervielfacht) keinen Aufschluss.

Mittel der Wahl war die Hochtemperatur NMR-Messung. Die Rotationsbarriere um die NCO-Bindung wurde aufgehoben und es ließ sich nur noch ein einfacher Signalsatz beobachten.

Das Hochtemperatur ^{13}C -Spektrum des einen Produkts zeigte nur fünf aromatische CH-Signale. Dies ist Beweis für eine symmetrische Verbindung. Das NOESY-Spektrum zeigte keine Korrelationen zwischen den Brückenkopf-Wasserstoffatomen und den Protonen an den

asymmetrischen Kohlenstoffatomen des ehemaligen Nucleophils. Ein Nichtvorhandensein dieser Signale ist jedoch kein echter Beweis, sondern allenfalls ein Indiz.

Trotz alledem kann man aufgrund der Indizien davon ausgehen, dass diese isolierte Fraktion das reine *exo-cis* Diastereomer ist (**XVI** in **Abb. 14**).

Das Hochtemperatur ^{13}C -Spektrum des zweiten Produkts lässt auf das *trans* Isomer schließen. Die Anzahl der aromatischen CH-Signale (Hochtemperaturmessung) und das Vorhandensein von Korrelationen im NOESY-Spektrum (Raumtemperatur, mehrere Signale durch Rotamereneinfluss) lassen diese Schlussfolgerung zu.

2.6.3 Produkte und Ausbeuten

Die Ausbeuten der gemachten Experimente sind in **Tabelle 8** zusammen gefasst. Auffällig ist die geringe Ausbeute bei der Reaktion des 1,5-Bis(trimethylsiloxy)enolethers **23** mit Pyrazin **21**. Bei dieser Umsetzung traten vermehrt Nebenprodukte auf und auch der Ausgangsstoff hat nicht komplett abgereagert. Dies lässt vielleicht auf die Möglichkeit eines doppelten „ersten Angriffs“ schließen. Da das Pyrazin nicht benzoanneliert ist, könnte es nach der Ausbildung des Diiminiumsalzes zu beidseitigen nucleophilen Angriffen auf das Pyrazin gekommen sein.

Tabelle 8: Produkte und Ausbeuten

24	Edukt	R ¹	R ²	24 (%) ^a	<i>exo-cis</i> (%) ^a	<i>trans</i> (%) ^a
a	20a	H	OMe	36	25	11
b	20b	Me	OMe	53	25	28
c	20c	-(CH) ₄ -	OMe	38	15	23
d	21	H	OMe	17	7	10

^a Isolierte Ausbeuten

2.6.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Teilabschnitt der Arbeit konnten durch eine „Eintopf“-Cyclisierungsreaktion neue polycyclische Verbindungen mit Chinoxalingrundgerüst in akzeptablen Ausbeuten synthetisiert werden. Es gelang, die entstandenen Diastereomere zu isolieren und die relativen Konfigurationen der Stereozentren aufzuklären.

Die beiden Diastereomere der Verbindung **20d** wurden auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit untersucht. Diese Testungen wurden am Institut für Pharmazie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald durchgeführt (Siehe Pharmakologische Untersuchung **Kap. 2.2.4**). Die Testergebnisse der untersuchten Verbindungen waren hinsichtlich ihrer antibiotischen Eigenschaften negativ.

Gegenwärtig werden im Arbeitskreis LANGER Untersuchungen durchgeführt, die das präparative Potential ausloten sollen. So wurden erfolgreich andere Chlorformiate zur Aktivierung der Chinoxalins eingesetzt. Ziel ist es, Schutzgruppen zur Generierung des Iminiumsalzes zu nutzen, die sich leichter entfernen lassen (z.B. BOC, TROC, FMOC).

Weiterhin wurde diese Methode auf stickstoffhaltige Heteroaromaten mit dem Stickstoff in 1,3-Position (Chinazolin, Pyrimidin) ausgeweitet^[47]. Auch eine weitere Variation bzw. Funktionalisierung der eingeführten Estergruppen erscheint sinnvoll.

2.7 Cyclisierung von 1,1-Bis(tosyloxymethyl)cyclopropan und – butan mit *O*- und *S*-Nucleophilen

2.7.1 Vorkommen und Verwendung von Spirocyclopropanen und -butanen

Spiropropane und Spirobutane sind durch ihre pharmakologischen Eigenschaften von großem Interesse. So hat zum Beispiel die aus dem Pilz *Omphalotus illudens* isolierte Stoffklasse der Illudine starke cytotoxische Eigenschaften^[48]. Zu einem früheren Zeitpunkt wurden im Arbeitskreis LANGER bereits Illudinanaloga synthetisiert. Diese verhinderten bei *in vitro* Tests das Proliferieren von Krebszellen (Leukämiezellen HL60)^[49].

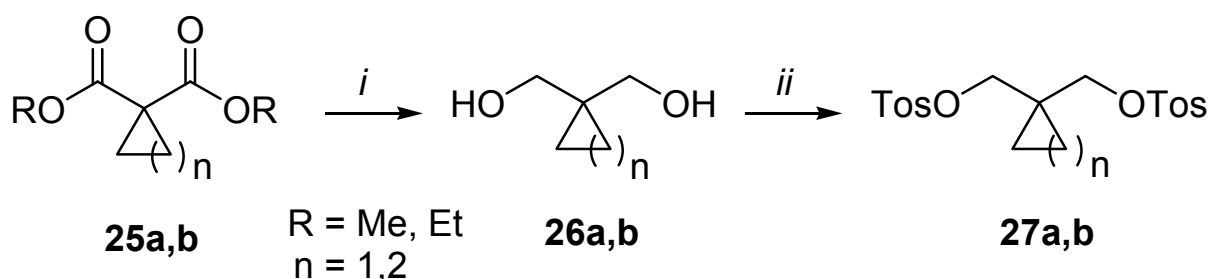
Weitere Naturstoffe wie das Duocarmycin aus *Streptomyces* sp. erwiesen sich ebenfalls als hochwirksame Cytostatika^[50].

Spirocyclopropane bzw. Spirocyclobutane sind nicht nur von theoretischem und strukturellem Interesse^[51], sie sind auch Gegenstand anderer Forschungsbereiche wie zum Beispiel in der Waschmittelindustrie oder der Materialforschung^[52].

2.7.2 Darstellung von 1,1-Bis(tosyloxymethyl)cyclopropan und -butan

1,1-Bis(tosyloxymethyl)cyclopropan und –butan stellen wichtige Synthesebausteine zum Aufbau spirocyclopropanierter Zielmoleküle dar^[52].

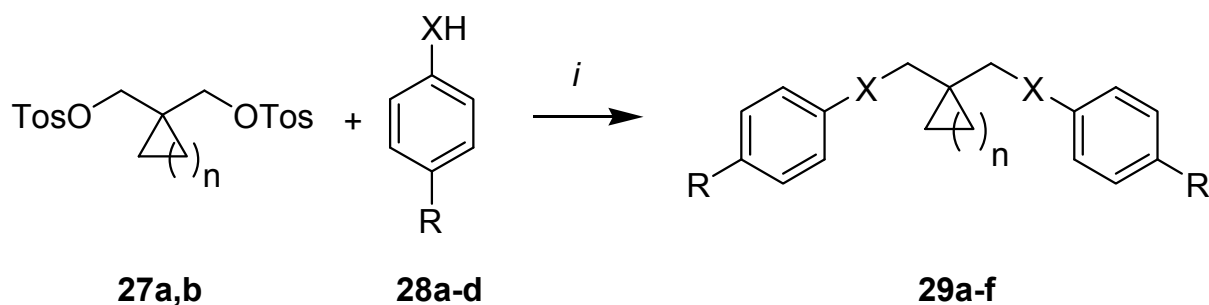
Sie sind gute Dielektrophile und werden in einer zweistufigen Synthese aus den cyclopropanierten Malonsäureestern **25a,b** hergestellt (Schema 10)^[51b].



Schema 10: Darstellung von 1,1-Bis(tosyloxymethyl)cyclopropan und –butan; *i*) **25a,b** (1.0 Äquiv.), THF, LiAlH₄ (1.0 Äquiv.), 4 h; *ii*) **26a,b** (1.0 Äquiv.), Pyr, TosCl (1.1 Äquiv.), 0 °C, 2 h.

2.7.3 Reaktionen von 1,1-Bis(tosyloxymethyl)cyclopropan- und -butan mit Mononucleophilen

In einer ersten Phase der Studien wurden einfache Phenole bzw. Thiophenole **28a-d** mit dem 1,1-Bis(tosyloxymethyl)cyclopropan **27a** umgesetzt (**Schema 11**). Dabei wurden in Optimierungsversuchen gängige SN2-Bedingungen getestet. Die besten Ergebnisse wurden mit DMF als Lösemittel und Natriumhydroxid als Base erzielt.



Schema 11: Reaktion von 1,1-Bis(tosyloxymethyl)cyclopropan und -butan mit einfachen *O*- und *S*- Nucleophilen; *i*) **27a,b** (1.0 Äquiv.), **28a-d** (2.3 Äquiv.), NaOH (2.3 Äquiv.), DMF, 16 h, 160 °C.

Dabei werden die Phenole durch das Natriumhydroxid deprotoniert und greifen SN2-artig das 1,1-Bis(tosyloxymethyl)cyclopropan **27a** an. Die *p*-Toluolsulfonsäuregruppen sind gute Abgangsgruppen (resonanzstabilisiert) und werden substituiert.

Tabelle 9: Produkte und Ausbeuten

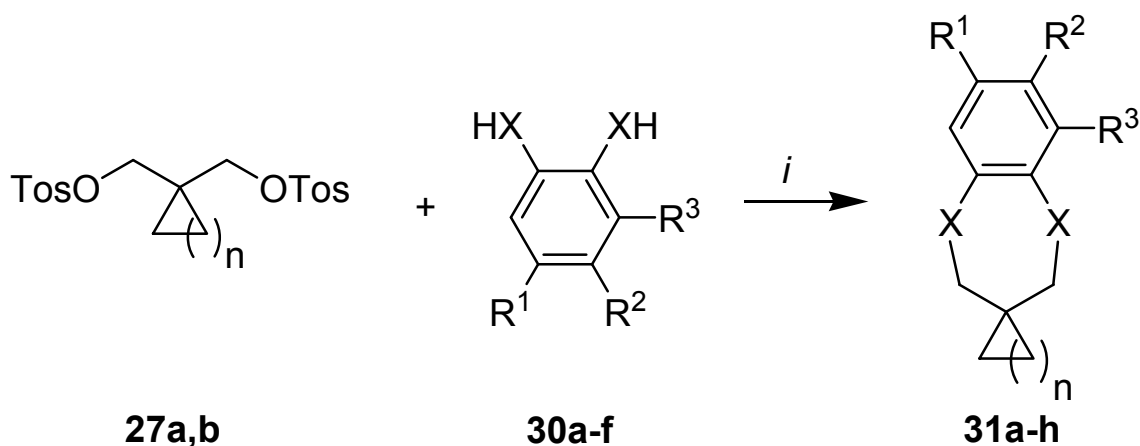
	<i>n</i>	X	R	29 (%) ^a
a	1	O	H	62
b	1	O	Br	56
c	1	S	Br	72
d	2	O	Br	65
e	2	S	Br	72

^a Isolierte Ausbeuten

In der **Tabelle 8** sind die Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt. Die Verbindung **29a** wurde bereits in der Literatur beschrieben und von Jamrozik *et al.* in sehr schlechten Ausbeuten (8 %) hergestellt^[53a].

2.7.4 Reaktionen von 1,1-Bis(tosyloxymethyl)cyclopropan und –butan mit Dinucleophilen

Im nächsten Schritt wurden 1,1-Bis(tosyloxymethyl)cyclopropan und –butan mit 1,4-Dinucleophilen **30a-f** umgesetzt. Die Reaktion wurde unter den gleichen Bedingungen durchgeführt und man erhielt Heterospirane vom Typ **31a-h** (**Schema 12**).



Schema 12: Reaktion von 1,1-Bis(tosyloxymethyl)cyclopropan und –butan mit *O*- und *S*-Dinucleophilen: *i*) **27a,b** (1.0 Äquiv.), **30a-f** (1.05 Äquiv.), NaOH (2.3 Äquiv.), DMF, 16 h, 160 °C.

Der Versuch, die Cyclisierung mit einem sterisch anspruchsvollen Rest in Nachbarschaft zur Hydroxygruppe des Diphenols (**30f**) durchzuführen, misslang.

Wie in **Tabelle 10** ersichtlich, hat die Größe des Spirocycloalkans keinen Einfluss auf die Ausbeute.

Die Verbindungen **29a,b,g** wurden bereits in der Literatur beschrieben^[53]. Es gelang jedoch, diese Ausbeuten signifikant zu verbessern.

Tabelle 10: Produkte und Ausbeuten

	<i>n</i>	X	R ¹	R ²	R ³	31 (%) ^a	31 (%) ^b
a	1	O	H	H	H	65	7
b	1	S	H	H	H	77	28
c	2	O	H	H	H	80	-
d	2	O	Me	H	H	60	-
e	2	O	<i>t</i> Bu	H	H	63	-
f	2	O	<i>t</i> Bu	H	<i>t</i> Bu	0	-
g	1	O	–C ₄ H ₄ –		H	77	6
h	2	O	–C ₄ H ₄ –		H	81	-

^a Isolierte Ausbeuten^b Isolierte Ausbeuten (nach anderen Methoden dargestellt)^[53]

Zusätzlich zur Standardanalytik konnte von den Verbindungen **31c** und **31g** eine Röntgenkristallstrukturanalyse angefertigt werden (Abb. 15, 16).

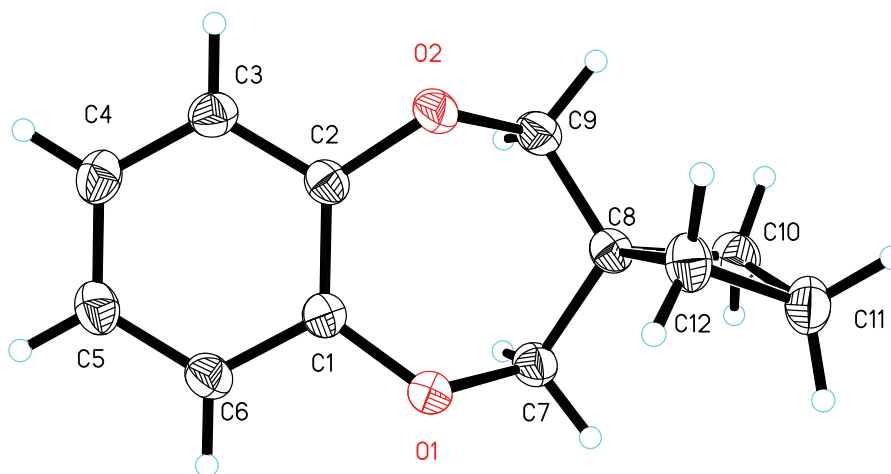


Abb. 15: ORTEP-Darstellung von **31c** mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide.

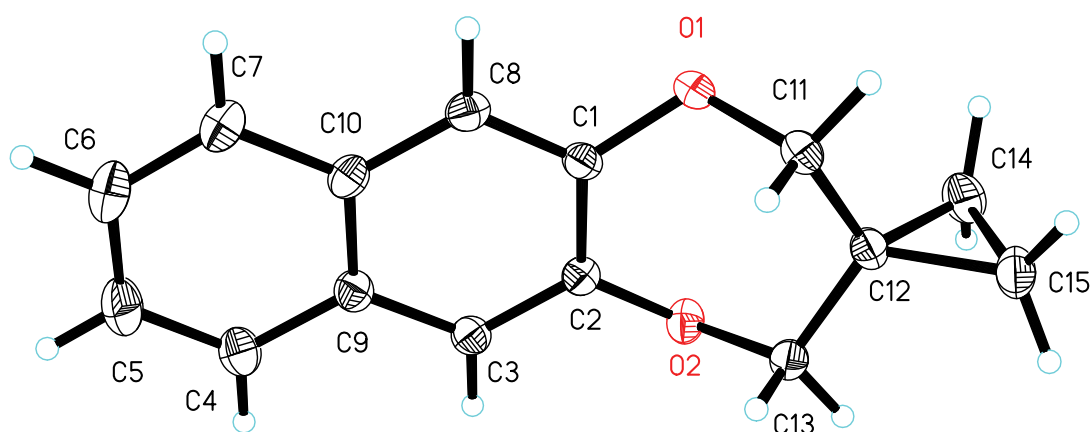
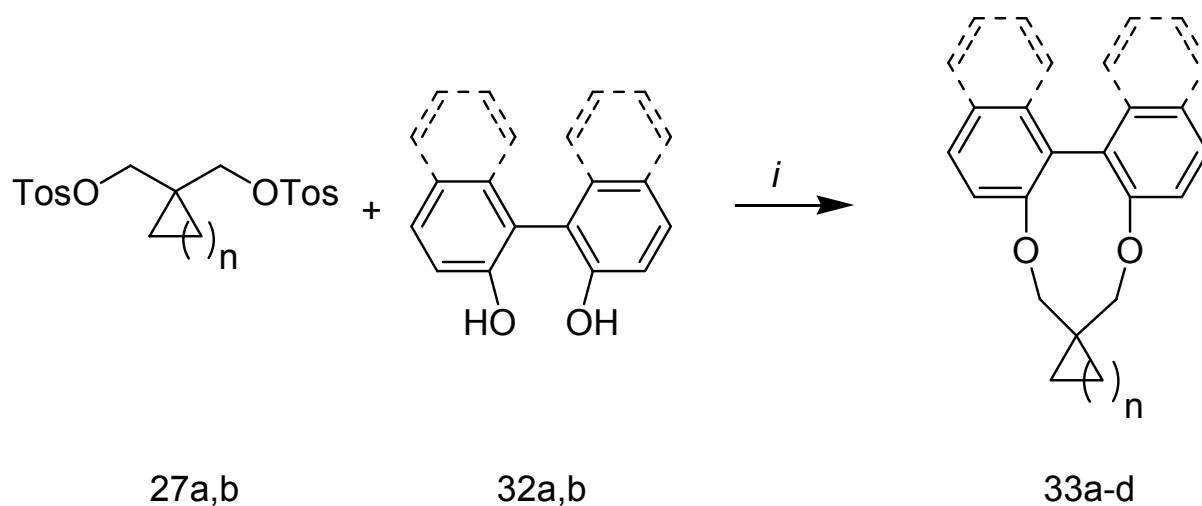


Abb. 16: ORTEP-Darstellung von **31g** mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide.

Im Folgenden sollte untersucht werden, ob sich diese Methode auch auf Dinucleophile anwenden lässt, die sich in einem 1,6- Abstand **32** befinden. Dies würde einen Zugang zu neungliedrigen Heterospiralen **33** eröffnen (**Schema 13**).



Schema 13: Reaktion von 1,1-Bis(tosyloxymethyl)cyclopropan und –butan mit *O*-Dinucleophilen im 1,6- Abstand; *i*) **27a,b** (1.0 Äquiv.), **32a,b** (1.05 Äquiv.), NaOH (2.3 Äquiv.), DMF, 16 h, 160 °C.

Die Reaktion gelang, allerdings sanken die Ausbeuten (**Tabelle 11**). Auch Verlängerung der Reaktionszeiten und Variation der Natriumhydroxidmenge ergaben keine Verbesserungen der Ausbeuten.

Tabelle 11: Produkte und Ausbeuten

	<i>n</i>	32	33 (%) ^a	33 (%) ^b
a	1	a	30	10
b	2	a	32	9
c	1	b	49	-
d	2	b	50	-

^a Isolierte Ausbeuten

^b Isolierte Ausbeuten (nach anderen Methoden dargestellt)^[53]

Zusätzlich zur Standardanalytik konnte von der Verbindung **33c** eine Röntgenkristallstrukturanalyse angefertigt werden (**Abb. 17**).

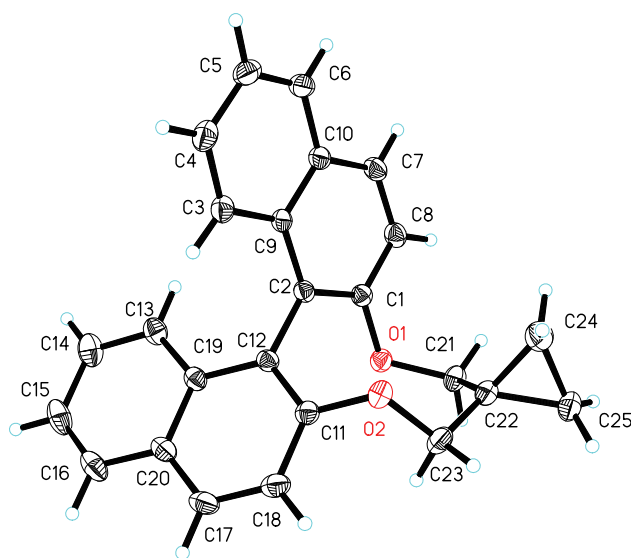
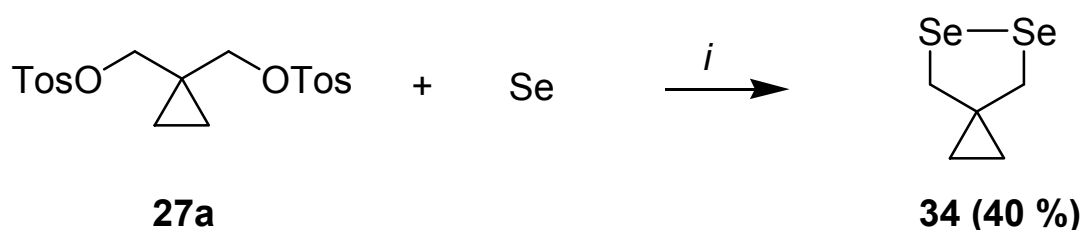


Abb. 17: ORTEP-Darstellung von **33c** mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide.

Ein weiteres Dinucleophil, welches in den vorliegenden Studien untersucht werden sollte, ist das Na_2Se_2 . Es wird *in situ* durch Reduktion von elementarem Selen mit Natriumborhydrid generiert^[54] und kann formal als 1,2- Dinucleophil angesehen werden (Se_2^{2-}).



Schema 14: Darstellung von Diselenaspiran **34**: *i*) **27a** (1.0 Äquiv.), Se (3.6 Äquiv.), NaBH_4 (2.6 Äquiv.), EtOH , 48 h, 78°C .

Auch diese Reaktion konnte erfolgreich durchgeführt werden und man erhielt das Produkt **34** (**Schema 14**) in 40%iger Ausbeute.

In diesem Abschnitt der Arbeit konnte erfolgreich durch nucleophile Substitution eine Vielzahl von Heterospiranen hergestellt werden. Es gelang, fünf- sieben- und neungliedrige Spirane aufzubauen. Die Ergebnisse dieses Abschnitts fanden Eingang in eine Publikation in *Tetrahedron Letters*^[55].

Ziel zukünftiger Arbeiten sollte es sein, Kohlenstoff und Stickstoff-Nucleophile einzusetzen, um somit Zugang zu interessanten Spirocarbacyclen bzw. *N*-Heterospiranen zu erlangen.

3. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit sollte es sein, Dielektrophile mit Dinucleophilen zur Reaktion zu bringen und durch diese Cyclisierungsreaktionen pharmakologisch interessante Ringsysteme aufzubauen.

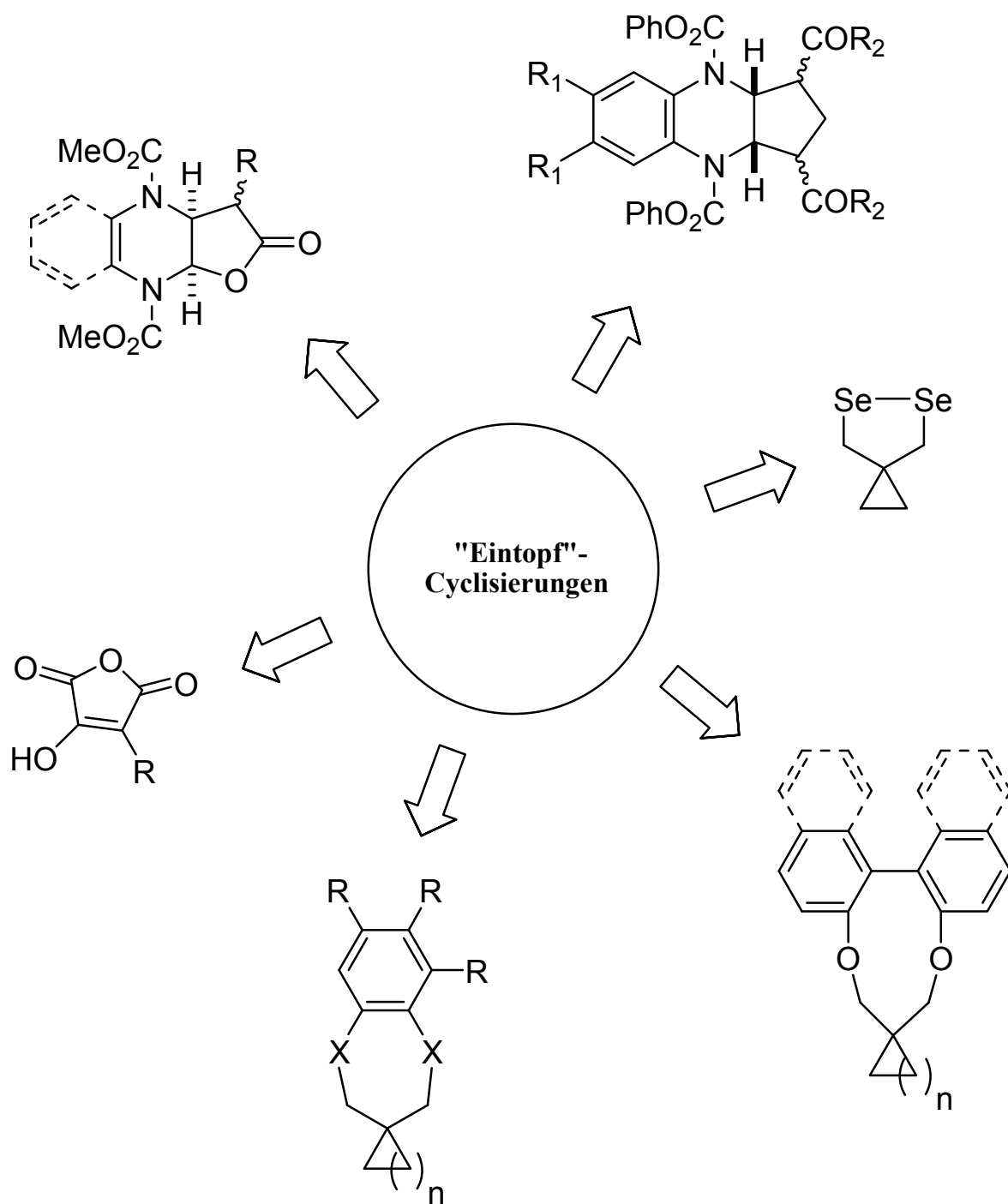
Zu diesem Zweck wurden „maskierte Dianionen“ eingesetzt. So wurden 1,1-Bis(trimethylsilyloxy)ketenacetale **17** mit Oxalylchlorid in einer „Eintopfreaktion“ zu 3-Hydroxymaleinsäureanhydriden **19** umgesetzt.

In weiteren „Eintopfreaktionen“ konnten die *in situ* generierten Iminiumsalze des Chinoxalins und des Pyrazins mit 1,1-Bis(trimethylsilyloxy)ketenacetalen **17** und mit 1,5-Bis(silylenolethern) **23** cyclisiert werden. Es gelang somit, erfolgreich Zugang zu polycyclischen Ringsystemen mit Chionoxalingrundgerüst **22**, **24** herzustellen.

1,1-Bis(tosyloxymethyl)cyclopropan und –butan **27a,b** konnten mittels SN₂- Reaktionen mit Sauerstoff- und Schwefel-Dinucleophilen zu einer Vielzahl von Heterospiranen (**31** und **33**) umgesetzt werden.

Schema 15 veranschaulicht noch einmal das durch Cyclisierungsreaktionen von Dielektrophilen und Dinucleophilen erhaltende Produktspektrum.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Synthese stickstoff- und schwefelhaltiger 2-Vinylchroman-4-on-Analoga **8** sowie deren pharmakologische Untersuchung. Zu diesem Zweck wurden eine Reihe neuer 4 (1*H*)-Chinolone **4** dargestellt. Im Rahmen folgechemischer Untersuchungen konnte eine effiziente Darstellungsmöglichkeit von 2,5-Dihydrooxepino[3,2-*c*]chinolinen **14** etabliert werden.



Schema 15: Im Rahmen dieser Arbeit durch „Eintopf“ - Cyclisierungsreaktionen erhaltene Produktklassen.

4. Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

^1H NMR-Spektroskopie: Geräte der Firma Bruker: AM 250, Avance 250, AC 250 (250 MHz); ARX 300, Avance 300 (300 MHz); Varian VXR 500 S, Avance 500 (500 MHz). Angabe der chemischen Verschiebung in ppm. Kalibrierung der Spektren: $\delta = 0.00$ ppm für Tetramethylsilan, $\delta = 7.25$ ppm für Deuteriochloroform, 2.50 ppm für d_6 -DMSO. Charakterisierung der Signalaufspaltungen: s = Singulett, d = Dublett, dd = doppeltes Dublett, ddd = Dublett eines doppelten Dubletts, t = Triplett, „t“ = Pseudotriplett (dd mit zwei gleich großen Kopplungskonstanten), q = Quartett, sext = Sextett, sept = Septett, m = Multiplett, br = breit. Spektren wurden nach erster Ordnung ausgewertet. Abkürzungen für Signalzuordnungen: Ph = Phenyl, Ar = Aromat, Hetar = Heteroaromat.

^{13}C NMR-Spektroskopie: Geräte der Firma Bruker: AM 250, Avance 250, AC 250 (250 MHz); ARX 300, Avance 300 (300 MHz); Varian VXR 500 S, Avance 500 (500 MHz). Angabe der chemischen Verschiebung in ppm. Kalibrierung der Spektren: $\delta = 77.0$ ppm für Deuteriochloroform, 39.7 ppm für d_6 -DMSO. Charakterisierung der Signalaufspaltungen: q = Quartett. Abkürzungen für Signalzuordnungen: Ar = Aromat, Ph = Phenyl, Hetar = Heteroaromat.

Massenspektrometrie: AMD MS40, AMD 402 (AMD Intectra), Varian MAT CH 7, MAT 731.

Hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS): Finnigan MAT 95 oder Varian MAT 311; Bruker FT CIR, AMD 402 (AMD Intectra).

Infrarot-Spektroskopie: Bruker IFS 66 (FT IR), Nicolet 205 FT IR; Nicolet Protege 460, Nicolet 360 Smart Orbit (ATR); KBr, Nujol, kapillar und ATR; Abkürzungen für Signalzuordnungen: w (weak) = schwach, m (middle) = mittel, s (strong) = stark, br (broad) = breit.

Elementaranalysen: LECO CHNS-932, Thermoquest Flash EA 1112.

Röntgenkristallstrukturanalyse: Bruker X8Apex Diffraktometer mit CCD-Kamera (Mo-K_α und Graphit Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Bestimmung der Raumzelle erfolgt mit Hilfe des Bruker Programms XPREP und die Lösung der Struktur erfolgte über die Routine des SHELX-97 Programmpaketes. Verfeinerungen von Strukturen erfolgten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate des Bruker SHELX Programms (Vers. 5.10, Bruker analytical X-ray systems, 1997).

Schmelzpunkte: Mikroheiztisch HMK 67/1825 Küstner; Leitz Laborlux 12 POL S mit Heiztisch Mettler FP 90, Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Säulenchromatographie: Chromatographische Trennung erfolgte an Merck Kieselgel 60 (0.063 - 0.200 mm, 70 – 230 mesh) als Normal- bzw. Flash-Chromatographie. Alle Laufmittel wurden destilliert verwendet.

Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Fertigfolien Kieselgel 60 F₂₅₄ auf Aluminiumfolie und Macherey-Nagel Fertigfolien Alugram[®] Sil G/UV₂₅₄. Detektion unter UV-Licht bei 254 nm und/oder 366 nm ohne Tauchreagenz, sowie mit Anisaldehyd-Schwefelsäure-Tauchreagenz (1 ml Anisaldehyd in 100 ml Stammlösung bestehend aus 85% Methanol, 14% Essigsäure und 1% Schwefelsäure) bzw. mit Vanillin-Schwefelsäure-Tauchreagenz (1 g Vanillin in 100 ml Stammlösung bestehend aus 85% Methanol, 14% Essigsäure und 1% Schwefelsäure) und anschließender Wärmebehandlung^[56].

Chemikalien und Arbeitstechniken: Wasserfreie Lösungsmittel wurden, soweit nicht kommerziell erworben, nach üblichen Laboratoriumsmethoden gewonnen. Alle Reaktionen wurden, soweit nicht anders erwähnt, unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss (Argonatmosphäre) in Schlenk-Kolben durchgeführt, die vorher evakuiert, ausgeheizt und mit trockenem Argon gespült wurden.

Die Reihenfolge der charakterisierten Verbindungen entspricht der Reihenfolge im Hauptteil.

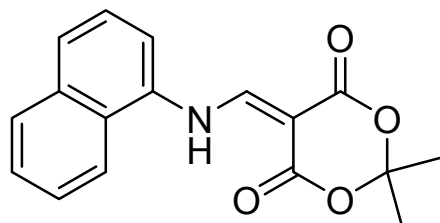
4.2. Spezielle Synthesemethoden

4.2.1 Darstellung neuer 4(1H) Chinolone

4.2.1.1 Synthesen der Meldrum's-säureaddukte:

AAV1: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen **1a-q**:

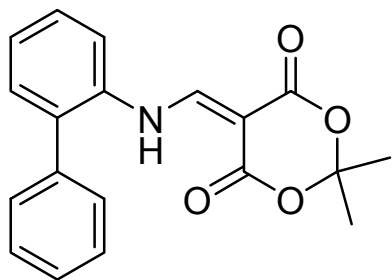
Eine Lösung aus Meldrum's Säure **2** (1.5 Äquiv.), und Trimethyl-orthoformiat (25.0 Äquiv.) wird 2h unter Argonatmosphäre unter Rückfluss erhitzt. Anschließend kühlt man auf Raumtemperatur ab, gibt das entsprechende Anilin (1.0 Äquiv.), **1a-q** hinzu und erhitzt weitere 2h auf Rückfluss. Das ausfallende Produkt wird mit Methanol gewaschen und getrocknet. Sollte das Produkt nicht ausfallen, so entfernt man das Lösemittel unter vermindertem Druck und wäscht den Rückstand mit Methanol.



2,2-Dimethyl-5-((naphthalen-1-ylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dion (**3a**):

AAV1: Ausgehend von Meldrum's Säure **2** (7.30 g, 50.60 mmol), Trimethyl-orthoformiat (95.7 mL, 875.00 mmol) und 1-Naphtylamin **1a** (5.00 g, 34.90 mmol) wurde **3a** als gelber Feststoff isoliert (8.11 g, 78 %); mp 148 °C.

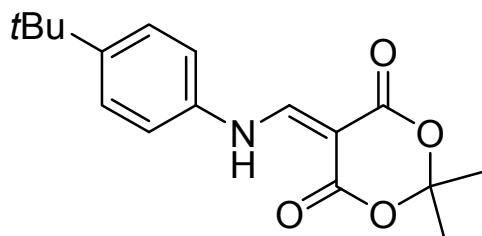
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.79 (s, 6H, 2xCH₃), 7.39-7.50 (m, 2H, Ar), 7.54-7.64 (m, 2H, Ar), 7.77-7.99 (m, 3H, Ar), 8.72 (d, 3J = 13.9 Hz, 1H, CH), 11.95 (br d, 3J = 13.9 Hz, 1H, NH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 27.1 (2xCH₃), 80.0 (OCCH₃), 105.3 (C), 114.9, 120.2 (CH_{Ar}), 125.4 (C), 125.6, 127.2, 127.5, 127.6, 128.8 (CH_{Ar}), 134.1 (C), 154.4 (=CH), 163.5, 166.1 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3058 (m), 2994 (m), 2939 (m), 1724 (s), 1683 (br, s), 1634 (br, s), 1594 (br, s), 1574 (br, m), 1279 (br, s), 1205 (br, s), 1010 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 297 ($[\text{M}]^+$, 18), 239 (55), 195 (63), 167 (100), 139 (26), 127 (20), 115 (9). Anal. Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (297.31): C 68.68, H 5.09, N 4.71; Gefunden: C 68.57, H 5.08, N 4.52.



2,2-Dimethyl-5-((biphenyl-2-ylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dione (3b):

AAV1: Ausgehend von Meldrum's Säure **2** (4.32 g, 30.00 mmol), Trimethyl-orthoformiat (56.6 mL, 517.50 mmol) und 2-Phenylanilin **1b** (3.50 g, 20.70 mmol) wurde **3b** als gelber Feststoff isoliert (5.79 g, 83 %); mp 122 °C.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.68 (s, 6H, 2xCH₃), 7.35-7.53 (m, 9H, Ar), 8.65 (d, 3J = 14.2 Hz, 1H, CH), 11.37 (br d, 3J = 14.2 Hz, 1H, NH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 27.1 (2xCH₃), 87.5 (OCCH₃), 105.0 (C), 116.1, 126.7, 128.7, 129.2, 129.2, 129.4, 131.4 (CH_{Ar}), 133.8, 135.3, 136.3 (C), 152.1 (=CH), 163.7, 165.1 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3187 (br, m), 3089 (m), 2999 (m), 1730 (s), 1685 (br, s), 1631 (br, s), 1605 (br, s), 1441 (br, s), 1267 (br, s), 1118 (br, s), 1008 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 323 ($[\text{M}]^+$, 26), 265 (85), 220 (57), 193 (100), 180 (63), 167 (20), 152 (23). Anal. Berechnet für C₁₉H₁₇NO₄ (323.34): C 70.58, H 5.30, N 4.33; Gefunden: C 70.67, H 5.25, N 4.20.

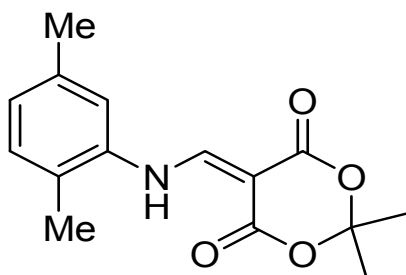


2,2-Dimethyl-5-((4-tert.-butylphenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dione (3c):

AAV1: Ausgehend von Meldrum's Säure **2** (7.00 g, 48.60 mmol), Trimethyl-orthoformiat (91.5 mL, 837.80 mmol) und 4-tert-Butylanilin **1c** (5.00 g,

33.50 mmol) wurde **3c** als gelber Feststoff isoliert (7.62 g, 75 %); mp 148 °C.

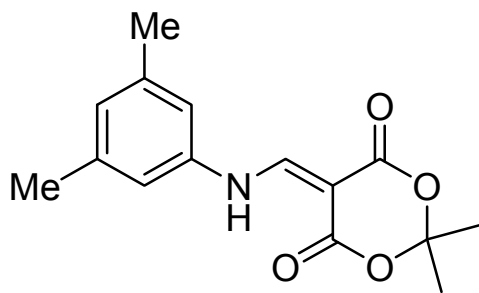
^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.32 (s, 9H, 3xCH₃), 1.74 (s, 6H, 2xCH₃), 7.17 (d, 3J = 8.8 Hz, 2H, Ar), 7.43 (d, 3J = 8.8 Hz, 2H, Ar), 8.62 (d, 3J = 14.5 Hz, 1H, CH), 11.23 (br d, 3J = 14.5 Hz, 1H, NH). ^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3): δ = 27.0 (2xCH₃), 31.2 (3CH₃), 34.6 (CCH₃), 86.8 (OCCH₃), 105.1 (C), 117.7, 127.0 (CH_{Ar}), 135.2, 150.3 (C), 152.5 (=CH), 163.6, 165.7 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3190 (br, m), 3059 (w), 2962 (m), 2870 (w), 1733 (s), 1682 (br, s), 1623 (br, s), 1579 (s), 1456 (br, s), 1272 (br, s), 1141 (m), 1003 (m), 992 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 303 ($[\text{M}]^+$, 3), 245 (7), 201 (25), 186 (100), 160 (29), 144 (34), 117 (10). Anal. Berechnet für C₁₇H₂₁NO₄ (303.35): C 67.31, H 6.98, N 4.62; Gefunden: C 67.15, H 6.84, N 4.46.



2,2-Dimethyl-5-((2,5-dimethylphenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dion (3d):

AAV1: Ausgehend von Meldrum's Säure **2** (5.88 g, 40.80 mmol), Trimethyl-orthoformiat (85.6 mL, 783.80 mmol) und 2,5-Dimethylanilin **1d** (3.80 g, 31.40 mmol) wurde **3d** als gelber Feststoff isoliert (8.35 g, 96 %); mp 163 °C.

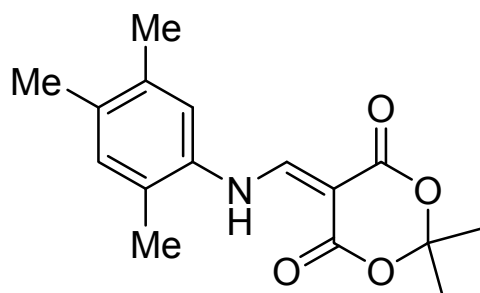
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.76 (s, 6H, 2xCH₃), 2.36 (s, 6H, 2xCH₃), 6.99 (d, 3J = 7.6 Hz, 1H, Ar), 7.13 (s, 1H, Ar), 7.14 (d, 3J = 7.6 Hz, 1H, Ar), 8.64 (d, 3J = 13.9 Hz, 1H, CH), 11.38 (br d, 3J = 13.9 Hz, 1H, NH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 16.9, 21.1 (CH₃), 27.1 (2xCH₃), 87.2 (OCCH₃), 105.1 (C), 117.0 (CH_{Ar}), 125.0 (C), 127.6, 131.4 (CH_{Ar}), 136.3, 137.7 (C), 152.8 (=CH), 163.7, 165.8 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3162 (br, w), 3061 (m), 2985 (m), 1725 (s), 1669 (br, s), 1636 (s), 1608 (br, s), 1444 (s), 1275 (br, s), 1022 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 275 ($[\text{M}]^+$, 14), 217 (49), 173 (30), 158 (100), 144 (36), 130 (33), 103 (10). Anal. Berechnet für C₁₅H₁₇NO₄ (275.30): C 65.44, H 6.22, N 5.09; Gefunden: C 65.33, H 6.26, N 5.00.



2,2-Dimethyl-5-((3,5-dimethylphenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dion (3e):

AAV1: Ausgehend von Meldrum's Säure **2** (5.88 g, 40.80 mmol), Trimethyl-orthoformiat (85.6 mL, 783.80 mmol) und 3,5-Dimethylanilin **1e** (3.80 g, 31.40 mmol) wurde **3e** als gelber Feststoff isoliert (5.93 g, 69 %); mp 168 °C.

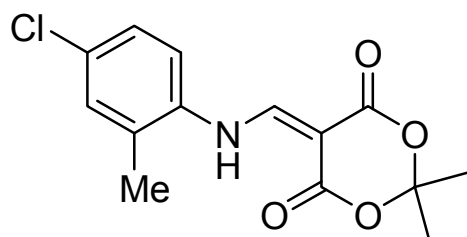
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.75 (s, 6H, 2xCH₃), 2.34 (s, 6H, 2xCH₃), 6.88 (s, 2H, 2Ar), 6.90 (s, 1H, Ar), 8.63 (d, 3J = 14.3 Hz, 1H, CH), 11.15 (br d, 3J = 14.3 Hz, 1H, NH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 21.3 (2xCH₃), 27.1 (2xCH₃), 86.9 (OCCH₃), 105.1 (C), 115.8, 128.6 (CH_{Ar}), 137.7, 140.1 (C), 152.5 (=CH), 163.7, 165.5 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3165 (br, m), 3062 (m), 2988 (m), 1722 (s), 1672 (br, s), 1633 (br, s), 1595 (br, s), 1483 (s), 1283 (br, s), 1205 (br, s), 1013 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 275 ($[\text{M}]^+$, 37), 217 (84), 172 (39), 158 (100), 145 (63), 130 (49), 103 (10). Anal. Berechnet für C₁₅H₁₇NO₄ (275.30): C 65.44, H 6.22, N 5.09; Gefunden: C 65.29, H 6.26, N 4.93.



2,2-Dimethyl-5-((2,4,5-trimethylphenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dion (3f):

AAV1: Ausgehend von Meldrum's Säure **2** (6.90 g, 47.88 mmol), Trimethyl-orthoformiat (90.0 mL, 824.09 mmol) und 2,4,5-Trimethylanilin **1f** (4.37 g, 32.32 mmol) wurde **3f** als gelber Feststoff isoliert (7.40 g, 82 %); mp 175 °C.

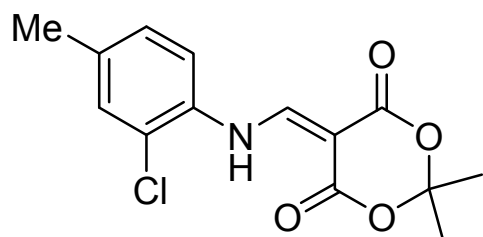
^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.75 (s, 6H, 2CH₃), 2.23 (s, 3H, CH₃), 2.26 (s, 3H, CH₃), 2.32 (s, 3H, CH₃), 7.00 (s, 1H, Ar), 7.07 (s, H, Ar), 8.59 (d, 3J = 14.3 Hz, 1H, CH), 11.35 (br d, 3J = 14.3 Hz, 1H, NH). ^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3): δ = 16.7, 19.2, 19.5 (CH₃), 27.0 (2xCH₃), 86.7 (OCCH₃), 105.1 (C), 117.7 (CH_{Ar}), 125.3 (C), 132.6 (CH_{Ar}), 134.1, 135.5, 136.1 (C), 152.8 (=CH), 163.8, 165.9 (CO). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3003 (w), 2945 (w), 1721 (m), 1663 (m), 1606 (br, m), 1432 (br, m), 1264 (br, m), 1198 (br, m), 929 (m), 773 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 289 ($[\text{M}]^+$, 15), 231 (33), 187 (51), 172 (100), 158 (15), 144 (23), 91 (7). Anal. Berechnet für C₁₆H₁₉NO₄ (289.23): C 66.42, H 6.62, N 4.84; Gefunden: C 66.32, H 6.46, N 4.76.



2,2-Dimethyl-5-((4-chlor-2-methylphenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dion (3g):

AAV1: Ausgehend von Meldrum's Säure **2** (7.37 g, 51.20 mmol), Trimethyl-orthoformiat (96.4 mL, 882.50 mmol) und 4-Chlor-2-methylanilin **1g** (5.00 g, 35.30 mmol) wurde **3g** als gelber Feststoff isoliert (7.59 g, 73 %); mp 185 °C.

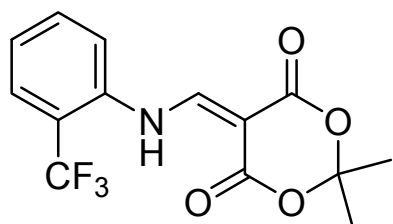
^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.75 (s, 6H, 2xCH₃), 2.38 (s, 3H, CH₃), 7.25 (m, 3H, Ar), 8.58 (d, 3J = 14.0 Hz, 1H, CH), 11.39 (br d, 3J = 14.0 Hz, 1H, NH). ^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3): δ = 17.2 (CH₃), 27.1 (2xCH₃), 87.8 (OCCH₃), 105.3 (C), 117.6, 127.7 (CH_{Ar}), 129.9 (C), 131.4 (CH_{Ar}), 132.0, 135.2 (C), 152.5 (=CH), 163.3, 165.8 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3197 (br, m), 3058 (m), 2992 (m), 1724 (s), 1677 (br, s), 1623 (br, s), 1595 (s), 1463 (s), 1300 (br, s), 1200 (s), 1007 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 295 ($[\text{M}]^+$, 29), 237 (100), 193 (68), 178 (59), 165 (46), 158 (29), 130 (38). Anal. Berechnet für C₁₄H₁₄ClNO₄ (295.72): C 56.86, H 4.77, N 4.74; Gefunden: C 56.85, H 4.70, N 4.58.



2,2-Dimethyl-5-((2-chlor-4-methylphenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dion (3h):

AAV1: Ausgehend von Meldrum's Säure **2** (7.37 g, 51.20 mmol), Trimethyl-orthoformiat (96.4 mL, 882.50 mmol) und 2-Chlor-4-methylanilin **1h** (5.00 g, 35.30 mmol) wurde **3h** als gelber Feststoff isoliert (7.92 g, 76 %); mp 139 °C.

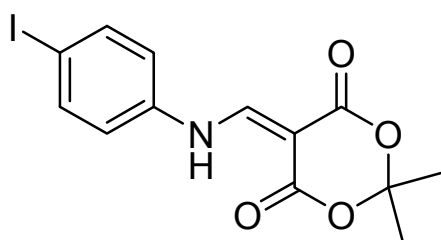
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.76 (s, 6H, 2xCH₃), 2.36 (s, 3H, CH₃), 7.16 (d, 3J = 8.3 Hz, 1H, Ar), 7.28 (s, 1H, Ar), 7.29 (d, 3J = 8.3 Hz, 1H, Ar), 8.62 (d, 3J = 14.0 Hz, 1H, CH), 11.62 (br d, 3J = 14.0 Hz, 1H, NH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 20.8 (CH₃), 27.2 (2xCH₃), 88.2 (OCCH₃), 105.3 (C), 116.7 (CH_{Ar}), 124.4 (C), 129.1, 130.8 (CH_{Ar}), 132.6, 137.8 (C), 151.7 (=CH), 163.6, 165.3 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3187 (br, w), 3060 (w), 2986 (m), 2937 (w), 1728 (s), 1680 (br, s), 1615 (br, s), 1441 (br, s), 1270 (br, s), 1051 (m), 993 (m), 930 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 295 ($[\text{M}]^+$, 34), 237 (100), 193 (83), 178 (80), 165 (66), 130 (62), 117 (25). Anal. Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClNO}_4$ (295.72): C 56.86, H 4.77, N 4.74; Gefunden: C 56.96, H 4.76, N 4.66.



2,2-Dimethyl-5-((2-(trifluormethyl)phenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dion (3i):

AAV1: Ausgehend von Meldrum's Säure **2** (6.48 g, 45.00 mmol), Trimethyl-orthoformiat (84.9 mL, 776.40 mmol) und 2-(Trifluormethyl)anilin **1i** (5.00 g, 31.10 mmol) wurde **3i** als gelber Feststoff isoliert (7.64 g, 78 %); mp 128 °C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.79 (s, 6H, 2xCH₃), 7.42-7.53 (m, 2H, Ar), 7.69-7.76 (m, 2H, Ar), 8.65 (d, 3J = 13.4 Hz, 1H, CH), 11.74 (br d, 3J = 13.4 Hz, 1H, NH). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 27.2 (2xCH₃), 89.4 (OCCH₃), 105.4 (C), 119.4 (CH), 121.3 (q, $^1J_{\text{F,C}}$ = 246 Hz, CF₃), 122.0, 124.7 (C), 126.6, 127.3, 133.8 (CH_{Ar}), 136.3 (C), 153.6 (=CH), 163.2, 165.2 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3162 (br, m), 3052 (m), 2978 (m), 1736 (s), 1678 (br, s), 1623 (s), 1590 (s), 1435 (br, s), 1270 (br, s), 1200 (br, s), 1009 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 315 ($[\text{M}]^+$, 19), 257 (100), 229 (75), 212 (65), 192 (15), 165 (29), 145 (29). Anal. Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{NO}_4$ (315.24): C 53.34, H 3.84, N 4.44; Gefunden: C 53.37, H 3.84, N 4.36.

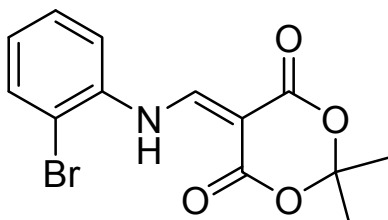


2,2-Dimethyl-5-((4-iodophenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dion (3j):

AAV1: Ausgehend von Meldrum's Säure **2** (4.77 g, 33.10 mmol), Trimethyl-orthoformiat (63.3 mL, 570.00 mmol) und 4-Iodanilin **1j** (5.00 g, 22.80 mmol)

wurde **3j** als gelber Feststoff isoliert (4.51 g, 53 %); mp 208-210 °C.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.76 (s, 6H, 2xCH₃), 7.02 (d, 3J = 6.9 Hz, 2H, Ar), 7.75 (d, 3J = 6.9 Hz, 2H, Ar), 8.60 (d, 3J = 14.2 Hz, 1H, CH), 11.21 (br d, 3J = 14.2 Hz, 1H, NH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 27.1 (2xCH₃), 87.2 (OCCH₃), 90.7, 105.4 (C), 119.7 (2CH_{Ar}), 137.6 (C), 139.1 (2CH_{Ar}), 152.2 (=CH), 163.4, 165.6 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3213 (br, w), 3090 (w), 2993 (w), 1716 (m), 1671 (br, s), 1611 (br, s), 1573 (br, s), 1448 (br, s), 1262 (br, s), 1200 (br, s), 1661 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 373 ($[\text{M}]^+$, 38), 315 (100), 271 (76), 245 (17), 203 (14), 144 (44), 116 (62). Anal. Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{INO}_4$ (373.14): C 41.84, H 3.24, N 3.75; Gefunden: C 41.82, H 3.16, N 3.71.

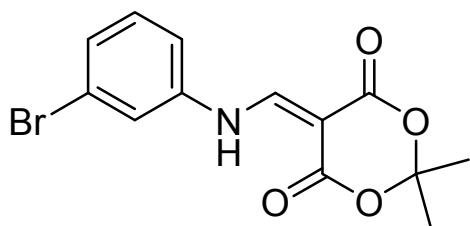


2,2-Dimethyl-5-((2-bromophenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dion (3k):

AAV1: Ausgehend von Meldrum's Säure **2** (6.08 g, 42.20 mmol), Trimethyl-orthoformiat (79.4 mL, 726.80 mmol) und 2-Bromanilin **1k** (5.00 g, 29.10 mmol)

wurde **3k** als gelber Feststoff isoliert (6.84 g, 72 %); mp 160 °C.

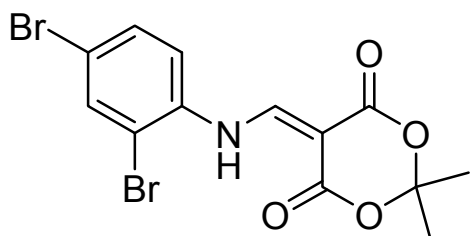
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.77 (s, 6H, 2xCH₃), 7.12-7.18 (m, 1H, Ar), 7.41-7.43 (m, 2H, Ar), 7.64-7.67 (m, 1H, Ar), 8.64 (d, 3J = 14.0 Hz, 1H, CH), 11.64 (br d, 3J = 14.0 Hz, 1H, NH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 27.2 (2xCH₃), 88.7 (OCCH₃), 105.4, 114.6 (C), 117.1, 127.5, 129.1, 133.8 (CH_{Ar}), 136.4 (C), 151.9 (=CH), 163.4, 165.2 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3191 (br, w), 3069 (w), 2997 (m), 2942 (w), 1729 (s), 1690 (br, s), 1611 (br, s), 1438 (s), 1277 (br, s), 1020 (m), 751 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 325 ($[\text{M}]^+$, ^{79}Br , 19), 269 (100), 239 (15), 224 (59), 195 (58), 171 (16), 155 (15), 116 (71), 76 (11). Anal. Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{BrNO}_4$ (326.14): C 47.87, H 3.71, N 4.29; Gefunden: C 47.78, H 3.26, N 4.16.



2,2-Dimethyl-5-((3-bromophenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dione (3l):

AAV1: Ausgehend von Meldrum's Säure **2** (4.20 g, 30.53 mmol), Trimethyl-orthoformiat (55.0 mL, 499.90 mmol) und 3-Bromanilin **1l** (2.20 mL, 20.35 mmol) wurde **3l** als gelber Feststoff isoliert (3.79 g, 58 %); mp 164-165 °C.

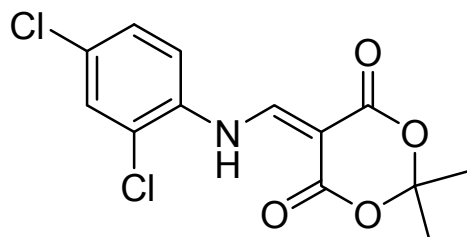
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.76 (s, 6H, 2CH₃), 7.17-7.21 (m, 1H, Ar), 7.28-7.34 (m, H, Ar), 7.39-7.45 (m, 2H, Ar), 8.60 (d, 3J = 14.1 Hz, 1H, CH), 11.20 (br d, 3J = 14.1 Hz, 1H, NH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 27.1 (2xCH₃), 81.1 (OCCH₃), 105.4 (C), 116.7, 121.1 (CH_{Ar}), 123.8 (C), 129.7, 131.4 (CH_{Ar}), 139.1 (C), 152.4 (=CH), 163.3, 165.4 (CO). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3211 (br, w), 2988 (w), 1724 (m), 1673 (br, s), 1617 (s), 1574 (s), 1459 (s), 1196 (br, s), 1070 (m), 1010 (br, m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 327 (M^+ , ^{81}Br , 18), 325 (M^+ , ^{79}Br , 18), 269 (95), 267 (95), 224 (100), 222 (98), 197 (44), 171 (12), 155 (18), 116 (54), 89 (21). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{BrNO}_4$ ($[\text{M}]^+$, ^{79}Br) 324.99442, Gefunden 324.99343.



2,2-Dimethyl-5-((2,4-dibromophenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dione (3m):

AAV1: Ausgehend von Meldrum's Säure **2** (4.15 g, 28.90 mmol), Trimethyl-orthoformiat (54.0 mL, 498.20 mmol) und 2,4-Dibromanilin **1m** (5.00 g, 19.90 mmol) wurde **3m** als weißer Feststoff isoliert (5.48 g, 68 %); mp 184 °C.

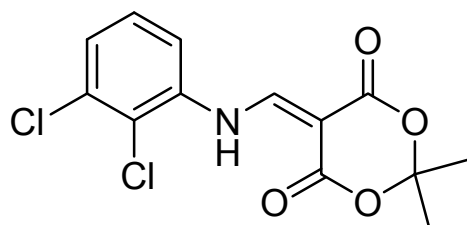
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.77 (s, 6H, 2xCH₃), 7.29 (d, 3J = 8.5 Hz, 1H, Ar), 7.54 (dd, 3J = 8.5 Hz, 4J = 2.1 Hz, 1H, Ar), 7.79 (d, 4J = 2.1 Hz, 1H, Ar), 8.59 (d, 3J = 13.8 Hz, 1H, CH), 11.60 (br d, 3J = 13.8 Hz, 1H, NH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 27.2 (2xCH₃), 89.2 (OCCH₃), 105.5, 115.1 (C), 118.0 (CH_{Ar}), 119.6 (C), 132.1 (CH_{Ar}), 135.7 (C), 136.0 (CH_{Ar}), 151.5 (=CH), 163.2, 165.2 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3096 (m), 3067 (m), 2987 (m), 1725 (s), 1677 (br, s), 1601 (br, s), 1435 (br, s), 1389 (m), 1279 (br, s), 1199 (br, s), 999 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 403 ($[\text{M}]^+$, 10), 347 (96), 303 (98), 275 (63), 251 (33), 222 (100), 194 (54), 169 (14), 115 (43). Anal. Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{NO}_4$ (405.04): C 38.55, H 2.74, N 3.46; Gefunden: C 38.44, H 2.59, N 3.38.



2,2-Dimethyl-5-((2,4-dichlorophenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dione (3n):

AAV1: Ausgehend von Meldrum's Säure **2** (6.45 g, 44.80 mmol), Trimethyl-orthoformiat (85.0 mL, 772.50 mmol) und 2,4-Dichloranilin **1n** (5.00 g, 30.90 mmol) wurde **3n** als weißer Feststoff isoliert (7.81 g, 80 %); mp 193 °C.

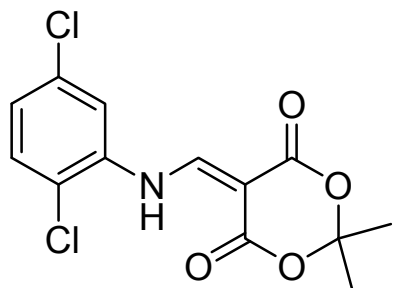
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.77 (s, 6H, 2xCH₃), 7.37 (m, 2H, Ar), 7.51 (s, 1H, Ar), 8.62 (d, 3J = 13.8 Hz, 1H, CH), 11.64 (br d, 3J = 13.8 Hz, 1H, NH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 27.2 (2xCH₃), 89.4 (OCCH₃), 105.5 (C), 117.5 (CH_{Ar}), 125.3 (C), 128.7, 130.3 (CH_{Ar}), 132.0, 133.9 (C), 151.5 (=CH), 163.2, 165.2 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3148 (br, m), 3075 (m), 2999 (br, w), 1724 (s), 1685 (br, s), 1618 (br, s), 1443 (br, s), 1289 (br, s), 1206 (s), 1103 (m). MS (CI, pos.): m/z (%) = 316 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100). Anal. Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_4$ (316.14): C 49.39, H 3.51, N 4.43; Gefunden: C 49.16, H 3.46, N 4.32.



2,2-Dimethyl-5-((2,3-dichlorophenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dione (3o):

AAV1: Ausgehend von Meldrum's Säure **2** (6.45 g, 44.80 mmol), Trimethyl-orthoformiat (85.0 mL, 772.50 mmol) und 2,3-Dichloranilin **1o** (5.00 g, 30.90 mmol) wurde **3o** als weißer Feststoff isoliert (4.44 g, 45 %); mp 159 °C.

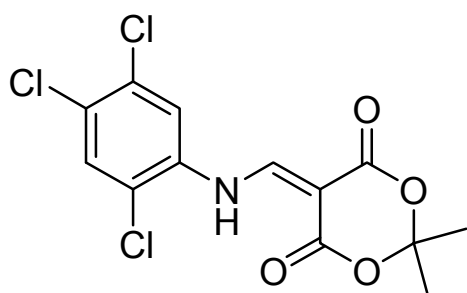
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.77 (s, 6H, 2xCH₃), 7.29-7.39 (m, 3H, Ar), 8.64 (d, 3J = 13.8 Hz, 1H, CH), 11.72 (br d, 3J = 13.8 Hz, 1H, NH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 27.2 (2xCH₃), 89.4 (OCCH₃), 105.5 (C), 114.7 (CH_{Ar}), 123.5 (C), 127.6, 128.3 (CH_{Ar}), 134.7, 136.8 (C), 151.7 (=CH), 163.2, 165.2 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3157 (br, w), 3087 (m), 2997 (w), 1724 (s), 1686 (br, s), 1618 (br, s), 1417 (s), 1291 (br, s), 1010 (br, m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 315 ($[\text{M}]^+$, 12), 257 (61), 213 (100), 185 (93), 145 (25), 123 (17). Anal. Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_4$ (316.14): C 49.39, H 3.51, N 4.43; Gefunden: C 49.24, H 3.37, N 4.33.



2,2-Dimethyl-5-((2,5-dichlorophenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dione (3p):

AAV1: Ausgehend von Meldrum's Säure **2** (6.45 g, 44.80 mmol), Trimethyl-orthoformiat (85.0 mL, 772.50 mmol) und 2,5-Dichloranilin **1p** (5.00 g, 30.90 mmol) wurde **3p** als weißer Feststoff isoliert (8.15 g, 84 %); mp 186 °C.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.77 (s, 6H, 2xCH₃), 7.18 (d, 3J = 8.6 Hz, 1H, Ar), 7.42 (d, 3J = 8.6 Hz, 1H, Ar), 7.44 (s, 1H, Ar), 8.61 (d, 3J = 13.8 Hz, 1H, CH), 11.62 (br d, 3J = 13.8 Hz, 1H, NH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 27.2 (2xCH₃), 89.6 (OCCH₃), 105.6 (C), 116.9 (CH_{Ar}), 122.7 (C), 126.9, 131.4 (CH_{Ar}), 134.4, 136.0 (C), 151.3 (=CH), 163.1, 165.1 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3135 (br, w), 3091 (w), 3063 (m), 3000 (w), 1727 (s), 1690 (br, s), 1625 (br, s), 1442 (s), 1202 (br, s), 1101 (s), 826 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 315 ([M]⁺, 12), 257 (50), 212 (80), 178 (100), 150 (27), 123 (17). Anal. Berechnet für C₁₃H₁₁Cl₂NO₄ (316.14): C 49.39, H 3.51, N 4.43; Gefunden: C 49.39, H 2.96, N 4.34.



2,2-Dimethyl-5-((2,4,5-trichlorophenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dione (3q):

AAV1: Ausgehend von Meldrum's Säure **2** (4.41 g, 30.60 mmol), Trimethyl-orthoformiat (60.4 mL, 552.50 mmol) und 2,4,5-Trichloranilin **1q** (4.34 g,

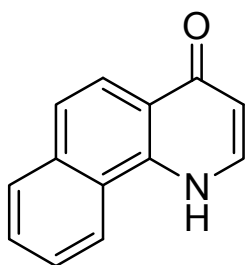
22.10 mmol) wurde **3q** als weißer Feststoff isoliert (5.80 g, 75 %); mp 225 °C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.77 (s, 6H, 2xCH₃), 7.56 (s, 1H, 2Ar), 7.60 (s, 1H, Ar), 8.58 (d, 3J = 13.4 Hz, 1H, CH), 11.59 (br d, 3J = 13.4 Hz, 1H, NH). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 27.2 (2xCH₃), 90.0 (OCCH₃), 105.7 (C), 118.0 (CH_{Ar}), 123.1, 130.2 (C), 131.5 (CH_{Ar}), 132.9, 134.6 (C), 151.1 (=CH), 163.0, 165.1 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3125 (w), 3081 (w), 3053 (m), 3003 (m), 1724 (s), 1675 (br, s), 1625 (br, s), 1434 (s), 1287 (br, s), 917 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 351 ([M]⁺, 11), 293 (51), 248 (80), 212 (100), 184 (20), 157 (11). Anal. Berechnet für C₁₃H₁₀Cl₃NO₄ (350.58): C 44.54, H 2.88, N 4.00; Gefunden: C 44.62, H 2.83, N 3.83.

4.2.1.2 Synthesen der 4 (1H)-Chinolone:

AAV2: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen **4a-q**:

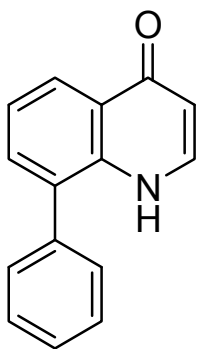
Eine Lösung aus Meldrums'addukt **3a-q** (1.0 Äquiv.) und Diphenylether (2 mL/mmol) wird 1h auf Rückfluss erhitzt. Anschließend kühlt man auf Raumtemperatur ab und gibt Hexan (1mL/mmol) hinzu. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert, mit Hexan gewaschen und getrocknet.



Benzo[h]chinolin-4(1H)-on (4a):

AAV2: Ausgehend von 2,2-Dimethyl-5-((naphthalen-1-ylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dion **3a** (5.00 g, 16.82 mmol) und Diphenylether (34 mL) wurde **4a** als brauner Feststoff isoliert (2.02 g, 61 %); mp 246-249 °C.

^1H NMR (400 MHz, DMSO d_6): δ = 6.30 (br s, 1H, CH), 7.71-7.76 (m, 3H, Ar), 8.01-8.15 (m, 3H, Ar), 8.69 (br s, 1H, CH), 12.20 (br s, 1H, NH). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO d_6): δ = 118.6, 121.6, 122.0 (CH), 122.5, 123.4 (C), 123.5, 126.8 (CH), 128.4 (C), 128.6, 130.0 (CH), 134.2 (C), 138.4 (CH), 176.6 (C). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3225 (br, m), 3175 (br, m), 3051 (br, m), 1629 (br, s), 1560 (br, s), 1528 (br, s), 1426 (s), 1255 (m), 1185 (m), 807 (br, m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 195 ($[\text{M}]^+$, 100), 167 (30), 149 (6), 139 (16), 127 (7), 97 (14), 84 (26). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}$ ($[\text{M}]^+$) 195.06787, Gefunden 195.06752.

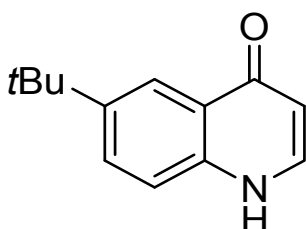


8-Phenylchinolin-4(1H)-on (4b):

AAV2: Ausgehend von 2,2-Dimethyl-5-((biphenyl-2-ylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dion **3b** (1.50 g, 4.64 mmol) und Diphenylether (10 mL) wurde **4b** als brauner Feststoff isoliert (0.77 g, 75 %); mp 201-203 °C.

^1H NMR (300 MHz, Aceton d_6): δ = 6.07 (d, 3J = 7.5 Hz, 1H, CH), 7.39 (dd, 3J = 7.5 Hz, 3J = 7.5 Hz, 1H, Ar), 7.46-7.54 (m, 6H, Ar), 7.79 (d, 3J = 7.5 Hz, 1H, CH), 8.25 (dd, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.6 Hz, 1H, Ar), 9.97 (br s, 1H, NH). ^{13}C NMR (75 MHz, Aceton d_6): δ = 110.0, 123.6, 126.0 (CH), 127.7 (C), 129.2, 130.1, 130.4 (CH), 132.4 (C), 133.3 (CH), 137.9 (C), 139.9 (CH), 178.3 (C). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3173 (br,

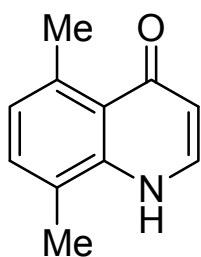
m), 3060 (m), 3029 (m), 1619 (m), 1560 (br, m), 1441 (br, m), 1337 (br, m), 1179 (m), 751 (s), 695 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 221 ($[M]^+$, 100), 193 (35), 165 (13), 139 (6), 95 (9), 83 (7). Anal. Berechnet für $C_{15}H_{11}NO$ (221.25): C 81.43, H 5.01, N 6.33; Gefunden: C 81.52, H 5.08, N 6.05.



6-*tert.*-Butylchinolin-4(1*H*)-on (4c):

AAV2: Ausgehend von 2,2-Dimethyl-5-((4-*tert.*-butylphenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dion **3c** (3.50 g, 11.54 mmol) und Diphenylether (24 mL) wurde **4b** als brauner Feststoff isoliert (1.28 g, 55 %); mp 290-297 °C.

1H NMR (300 MHz, DMSO d_6): δ = 1.33 (s, 9H, 3CH₃), 6.02 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H, CH), 7.50 (d, 3J = 8.8 Hz, 1H, Ar), 7.75 (dd, 3J = 8.8 Hz, 4J = 2.2 Hz, 1H, Ar), 7.87 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H, CH), 8.06 (d, 4J = 2.2 Hz, 1H, Ar), 11.73 (br s, 1H, NH). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO d_6): δ = 31.0 (3CH₃), 34.4 (CCH₃), 108.4, 118.1, 119.9 (CH), 125.3 (C), 129.7 (CH), 138.0 (C), 139.0 (CH), 145.5, 176.9 (C). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3054 (br, w), 2960 (m), 2867 (m), 1637 (m), 1595 (br, m), 1542 (br, m), 1486 (br, s), 1362 (br, m), 1203 (br, m), 1157 (m), 824 (br, s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 201 ($[M]^+$, 29), 186 (100), 170 (6), 158 (12), 146 (7), 115 (4). Anal. Berechnet für $C_{13}H_{15}NO$ (201.26): C 77.58, H 7.51, N 6.96; Gefunden: C 77.55, H 7.60, N 6.74.

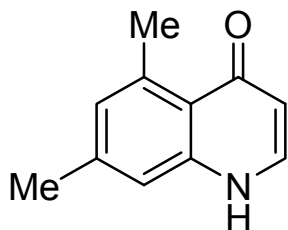


5,8-Dimethylchinolin-4(1*H*)-on (4d):

AAV2: Ausgehend von 2,2-Dimethyl-5-((2,5-dimethylphenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dion **3d** (5.00 g, 16.16 mmol) und Diphenylether (36 mL) wurde **4d** als brauner Feststoff isoliert (2.18 g, 67 %); mp 208-210 °C.

1H NMR (400 MHz, Methanol d_4): δ = 2.42 (s, 3H, CH₃), 2.83 (s, 3H, CH₃), 6.22 (d, 3J = 7.3 Hz, 1H, CH), 6.92 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H, Ar), 7.26 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H, Ar), 7.75 (d, 3J = 7.3 Hz, 1H, CH). ^{13}C NMR (100 MHz, Methanol d_4): δ = 17.5, 24.1 (CH₃), 111.7 (CH), 125.0, 125.5 (C), 127.2, 133.4 (CH), 139.1 (C), 139.5 (CH), 141.6, 183.7 (C). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3173 (br, w), 3104 (br, m), 2972 (br, m), 1608 (m), 1560 (br, s), 1519 (br, s), 1450 (m), 1209 (s), 1021 (m), 805 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 173 ($[M]^+$, 100), 158 (14), 144 (19),

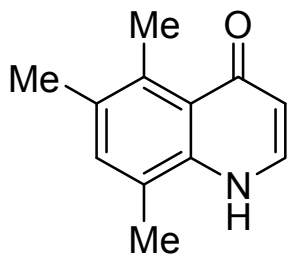
130 (39), 115 (7), 103 (6), 87 (57). Anal. Berechnet für C₁₁H₁₁NO (173.21): C 76.28, H 6.40, N 8.08; Gefunden: C 75.38, H 6.38, N 7.73.



5,7-Dimethylchinolin-4(1H)-on (4e):

AAV2: Ausgehend von 2,2-Dimethyl-5-((3,5-dimethylphenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dion **3d** (5.00 g, 16.16 mmol) und Diphenylether (36 mL) wurde **4d** als brauner Feststoff isoliert (2.39 g, 76 %); mp 183-189 °C.

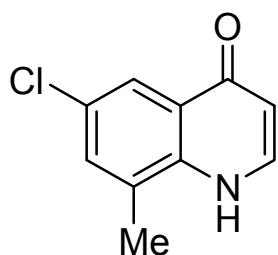
¹H NMR (300 MHz, Methanol d₄): δ = 2.39 (s, 3H, CH₃), 2.84 (s, 3H, CH₃), 6.17 (d, ³J = 7.3 Hz, 1H, CH), 6.91 (s, 1H, Ar), 7.10 (s, 1H, Ar), 7.72 (d, ³J = 7.3 Hz, 1H, CH). ¹³C NMR (75 MHz, Methanol d₄): δ = 21.5, 23.9 (CH₃), 111.4, 116.7 (CH), 123.5 (C), 129.4, 139.5 (CH), 141.1, 143.5, 183.2 (C). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3066 (br, w), 2915 (br, m), 2810 (br, m), 1614 (s), 1556 (s), 1511 (s), 1423 (m), 1240 (m), 1116 (m), 829 (s). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 173 ([M]⁺, 100), 158 (9), 143 (20), 130 (13), 115 (19), 102 (7), 86 (63). HRMS (EI): Berechnet für C₁₁H₁₁NO ([M]⁺) 173.08352, Gefunden 173.08385.



5,6,8-Trimethylchinolin-4(1H)-on (4f):

AAV2: Ausgehend von 2,2-Dimethyl-5-((2,4,5-trimethylphenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dion **3f** (11.80 g, 40.79 mmol) und Diphenylether (72 mL) wurde **4f** als brauner Feststoff isoliert (6.10 g, 90 %); mp 153 °C.

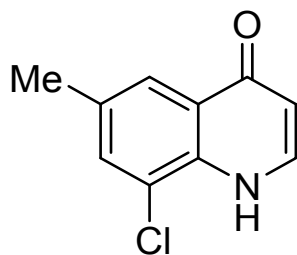
¹H NMR (300 MHz, DMSO d₆): δ = 2.24 (s, 3H, CH₃), 2.37 (s, 3H, CH₃), 2.74 (s, 3H, CH₃), 5.95 (d, ³J = 7.5 Hz, 1H, CH), 7.26 (s, 1H, Ar), 7.64 (d, ³J = 7.5 Hz, 1H, CH), 10.65 (br s, 1H, NH). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO d₆): δ = 17.1, 17.2, 19.8 (CH₃), 110.6 (CH), 122.5, 124.2, 130.5 (C), 134.2 (CH), 134.4 (C), 137.3 (CH), 138.5 (C), 180.2 (C). IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3067 (br, m), 2966 (m), 2917 (br, m), 1556 (br, m), 1485 (m), 1231 (br, m), 746 (br, m), 688 (br, m). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 187 ([M]⁺, 100), 172 (34), 158 (8), 144 (12), 115 (6), 91 (5). Anal. Berechnet für C₁₂H₁₃NO (187.24): C 76.98, H 7.00, N 7.48; Gefunden: C 76.69, H 7.11, N 7.23.



6-Chlor-8-methylchinolin-4(1H)-on (4g):

AAV2: Ausgehend von 2,2-Dimethyl-5-((4-chlor-2-methylphenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dion **3g** (3.50 g, 11.86 mmol) und Diphenylether (24 mL) wurde **4g** als brauner Feststoff isoliert (1.58 g, 69 %); mp 285-295 °C.

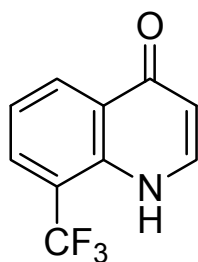
^1H NMR (300 MHz, DMSO d_6): δ = 2.52 (s, 3H, CH_3), 6.12 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H, CH), 7.57 (d, 4J = 2.5 Hz, 1H, Ar), 7.86 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H, CH), 7.90 (d, 4J = 2.5 Hz, 1H, Ar), 11.29 (br s, 1H, NH). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO d_6): δ = 16.9 (CH_3), 109.0, 121.6 (CH), 126.7, 127.3, 129.7 (C), 131.9 (CH), 137.4 (C), 139.8 (CH), 175.9 (C). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3079 (br, m), 2969 (br, m), 2909 (br, m), 1549 (br, s), 1511 (br, s), 1455 (s), 1429 (s), 1256 (m), 1192 (s), 791 (br, s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 193 ($[\text{M}]^+$, 100), 165 (15), 158 (26), 130 (30), 102 (10), 77 (8). Anal. Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClNO}$ (193.63): C 62.03, H 4.16, N 7.23; Gefunden: C 62.22, H 4.11, N 6.97.



8-Chlor-6-methylchinolin-4(1H)-on (4h):

AAV2: Ausgehend von 2,2-Dimethyl-5-((2-chlor-4-methylphenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dion **3h** (3.50 g, 11.86 mmol) und Diphenylether (24 mL) wurde **4h** als brauner Feststoff isoliert (1.66 g, 72 %); mp 240-243 °C.

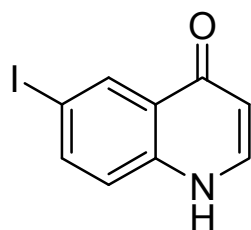
^1H NMR (300 MHz, Methanol d_4): δ = 2.45 (s, 3H, CH_3), 6.33 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H, CH), 7.64 (d, 4J = 1.5 Hz, 1H, Ar), 7.93 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H, CH), 7.96 (d, 4J = 1.5 Hz, 1H, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, Methanol d_4): δ = 21.0 (CH_3), 110.2 (CH), 123.0 (C), 124.7 (CH), 127.9 (C), 134.6 (CH), 135.9, 136.2 (C), 141.4 (CH), 180.1 (C). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3105 (br, m), 3044 (m), 2941 (br, m), 2839 (br, m), 1602 (s), 1562 (br, s), 1510 (br, s), 1402 (m), 1349 (m), 1310 (s), 1222 (s), 800 (br, m), 534 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 193 ($[\text{M}]^+$, 100), 164 (20), 130 (36), 102 (10), 77 (9), 64 (10). Anal. Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClNO}$ (193.63): C 62.03, H 4.16, N 7.23; Gefunden: C 61.85, H 4.10, N 7.01.



8-(Trifluormethyl)chinolin-4(1*H*)-on (4i):

AAV2: Ausgehend von 2,2-Dimethyl-5-((2-(trifluormethyl)phenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dion **3i** (3.00 g, 9.28 mmol) und Diphenylether (20 mL) wurde **4i** als brauner Feststoff isoliert (1.72 g, 84 %); mp 170-172 °C.

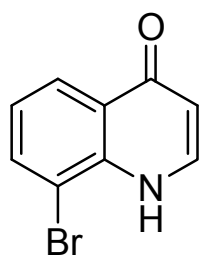
^1H NMR (300 MHz, Aceton d_6): δ = 6.29 (d, 3J = 7.6 Hz, 1H, CH), 7.49-7.54 (m, 1H, Ar), 8.02 (d, 3J = 7.6 Hz, 1H, CH), 8.06-8.09 (m, 1H, Ar), 8.54-8.58 (m, 1H, Ar), 10.65 (br s, 1H, NH). ^{13}C NMR (75 MHz, Aceton d_6): δ = 111.0 (CH), 119.7 (q, $^1J_{\text{F,C}}$ = 245 Hz, CF_3), 123.2 (CH), 126.9, 128.1 (C), 130.6, 131.6 (CH), 137.8 (C), 141.2 (CH), 178.3 (C). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3187 (br, m), 3077 (br, m), 3036 (br, m), 1631 (m), 1579 (br, m), 1520 (m), 1448 (br, m), 1304 (br, m), 1104 (s), 1084 (s), 748 (s), 716 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 213 ($[\text{M}]^+$, 100), 193 (65), 184 (5), 165 (87), 138 (13), 114 (4), 83 (10). Anal. Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_3\text{NO}$ (213.16): C 56.35, H 2.84, N 6.57; Gefunden: C 56.51, H 2.79, N 6.33.



6-Iodchinolin-4(1*H*)-on (4j):

AAV2: Ausgehend von 2,2-Dimethyl-5-((4-iodphenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dion **3j** (4.50 g, 12.05 mmol) und Diphenylether (25 mL) wurde **4j** als brauner Feststoff isoliert (2.71 g, 83 %); mp 275-281 °C.

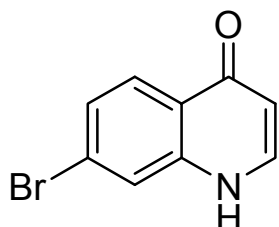
^1H NMR (300 MHz, DMSO d_6): δ = 6.08 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H, CH), 7.37 (d, 3J = 8.7 Hz, 1H, Ar), 7.91 (dd, 3J = 8.7 Hz, 4J = 2.0 Hz, 1H, Ar), 7.94 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H, CH), 8.37 (d, 4J = 2.0 Hz, 1H, Ar), 11.91 (br s, 1H, NH). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO d_6): δ = 109.1 (CH), 118.6 (C), 120.8 (CH), 127.5, 130.0 (C), 133.4, 139.6, 139.8 (CH), 175.4 (C). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3055 (br, m), 2955 (br, m), 2805 (br, m), 1600 (br, m), 1544 (br, s), 1501 (br, s), 1460 (br, s), 1392 (m), 1199 (br, s), 1142 (m), 807 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 271 ($[\text{M}]^+$, 100), 144 (32), 116 (20), 105 (16), 97 (11), 77 (14). Anal. Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_6\text{INO}$ (271.05): C 39.88, H 2.23, N 5.17; Gefunden: C 39.88, H 2.20, N 4.94.



8-Bromchinolin-4(1H)-on (4k):

AAV2: Ausgehend von 2,2-Dimethyl-5-((2-bromphenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dion **3k** (6.00 g, 18.40 mmol) und Diphenylether (38 mL) wurde **4k** als brauner Feststoff isoliert (2.89 g, 70 %); mp 174 °C.

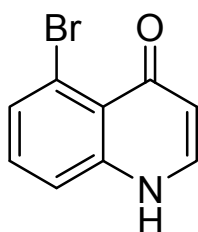
^1H NMR (300 MHz, DMSO d_6): δ = 6.13 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H, CH), 7.26 (dd, 3J = 7.8 Hz, 3J = 7.9 Hz, 1H, Ar), 7.86 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H, CH), 7.98 (dd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1H, Ar), 8.11 (d, 3J = 7.8 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1H, Ar), 11.15 (br s, 1H, NH). ^{13}C NMR (75 MHz, Methanol d_4): 110.5 (CH), 112.9 (C), 125.7, 126.2 (CH), 128.1 (C), 137.0 (CH), 139.1 (C), 141.9 (CH), 180.3 (C). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3150 (m), 3080 (m), 2934 (m), 1626 (m), 1605 (s), 1556 (br, s), 1516 (s), 1433 (m), 1335 (m), 798 (br, m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 223 ($[\text{M}]^+$, 100), 195 (51), 169 (2), 116 (48), 89 (27), 63 (16). Anal. Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_6\text{BrNO}$ (224.05): C 48.25, H 2.70, N 6.25; Gefunden: C 48.55, H 2.57, N 6.15.



7-Bromchinolin-4(1H)-on (4la):

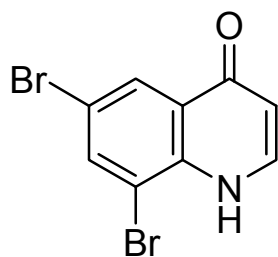
AAV2: Ausgehend von 2,2-Dimethyl-5-((3-bromphenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dion **3l** (4.00 g, 12.31 mmol) und Diphenylether (25 mL) wurde ein Gemisch aus **4la** und **4lb** (1.6 : 1) als brauner Feststoff isoliert (2.00 g, 73 %).

^1H NMR (300 MHz, DMSO d_6): δ = 6.07 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H, CH), 7.44 (dd, 3J = 8.6 Hz, 4J = 1.8 Hz, 1H, Ar), 7.75 (d, 4J = 1.8 Hz, 1H, Ar), 7.93 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H, CH), 8.00 (d, 3J = 8.6 Hz, 1H, Ar). 11.80 (br s, 1H, NH).



5-Bromchinolin-4(1H)-on (4lb):

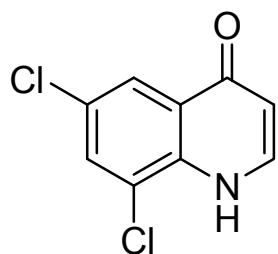
^1H NMR (300 MHz, DMSO d_6): δ = 6.03 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H, CH), 7.42-7.55 (m, 3H, Ar), 7.84 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H, CH), 11.80 (br s, 1H, NH).



6,8-Dibromchinolin-4(1H)-on (4m):

AAV2: Ausgehend von 2,2-Dimethyl-5-((2,4-dibromphenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dion **3m** (5.00 g, 12.35 mmol) und Diphenylether (26 mL) wurde **4m** als brauner Feststoff isoliert (2.02 g, 52 %); mp 291 °C.

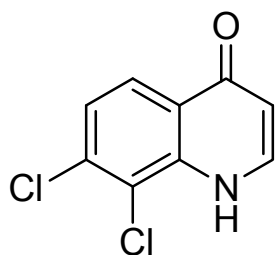
^1H NMR (300 MHz, DMSO d_6): δ = 6.28 (d, 3J = 7.5 Hz, 1H, CH), 8.00 (d, 3J = 7.5 Hz, 1H, CH), 8.28 (d, 4J = 2.3 Hz, 1H, Ar), 8.33 (d, 4J = 2.3 Hz, 1H, Ar), 11.43 (br s, 1H, NH). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO d_6): δ = 109.6 (CH), 112.9, 115.4 (C), 127.2 (CH), 127.8, 136.8 (C), 136.9, 140.7 (CH), 175.2 (C). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3066 (br, m), 2920 (br, m), 1586 (br, s), 1547 (br, s), 1507 (br, s), 1427 (s), 1299 (m), 1188 (s), 1116 (m), 802 (br, s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 303 ($[\text{M}]^+$, 100), 275 (40), 222 (19), 194 (27), 131 (25), 115 (57). Anal. Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_5\text{Br}_2\text{NO}$ (302.95): C 35.68, H 1.66, N 4.62; Gefunden: C 35.75, H 1.49, N 4.60.



6,8-Dichlororchinolin-4(1H)-on (4n):

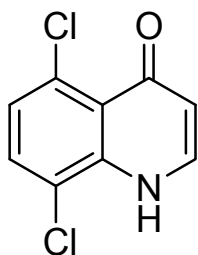
AAV2: Ausgehend von 2,2-Dimethyl-5-((2,4-dichlorphenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dion **3n** (5.40 g, 15.41 mmol) und Diphenylether (32 mL) wurde **4n** als brauner Feststoff isoliert (2.56 g, 78 %); mp 290 °C.

^1H NMR (400 MHz, DMSO d_6): δ = 6.18 (d, 3J = 7.5 Hz, 1H, CH), 7.90 (d, 3J = 7.5 Hz, 1H, CH), 8.00 (d, 4J = 2.4 Hz, 1H, Ar), 7.01 (d, 4J = 2.4 Hz, 1H, Ar), 11.55 (br s, 1H, NH). ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO d_6 / Methanol d_4): 108.7, 122.6 (CH), 126.4, 127.1 (C), 130.6 (CH), 134.7 (C), 139.7 (CH), 177.5 (C). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3140 (w), 3083 (m), 2928 (w), 1620 (br, m), 1560 (br, s), 1511 (s), 1337 (s), 1213 (s), 1080 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 213 ($[\text{M}]^+$, 100), 185 (55), 150 (21), 123 (14), 93 (9). Anal. Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}$ (214.05): C 50.50, H 2.35, N 6.54; Gefunden: C 50.45, H 2.30, N 6.48.

**7,8-Dichlorochinolin-4(1H)-on (4o):**

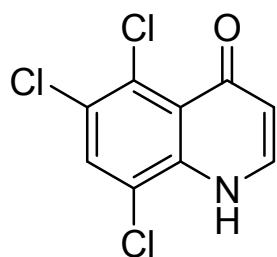
AAV2: Ausgehend von 2,2-Dimethyl-5-((2,3-dichlorphenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dion **3o** (3.77 g, 10.77 mmol) und Diphenylether (22 mL) wurde **4o** als brauner Feststoff isoliert (1.43 g, 62 %); mp 303 °C.

^1H NMR (400 MHz, DMSO d_6): δ = 6.17 (d, 3J = 7.5 Hz, 1H, CH), 7.54 (d, 3J = 8.7 Hz, 1H, Ar), 7.89 (d, 3J = 7.5 Hz, 1H, CH), 8.06 (d, 3J = 8.7 Hz, 1H, Ar), 11.25 (br s, 1H, NH). ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO d_6 / Methanol d_4): 110.3 (CH), 120.4 (C), 124.6, 125.6 (CH), 130.3, 135.8, 138.2 (C), 140.9 (CH), 177.1 (C). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3126 (w), 3071 (m), 2934 (w), 1623 (br, m), 1600 (s), 1588 (s), 1552 (br, s), 1335 (m), 1189 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 213 ($[\text{M}]^+$, 100), 185 (83), 150 (23), 123 (17), 93 (14). Anal. Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}$ (214.05): C 50.50, H 2.35, N 6.54; Gefunden: C 50.34, H 2.29, N 6.42.

**5,8-Dichlorochinolin-4(1H)-on (4p):**

AAV2: Ausgehend von 2,2-Dimethyl-5-((2,5-dichlorphenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dion **3p** (6.00 g, 18.98 mmol) und Diphenylether (38 mL) wurde **4p** als brauner Feststoff isoliert (2.52 g, 61 %); mp 268 °C.

^1H NMR (300 MHz, DMSO d_6): δ = 6.10 (d, 3J = 7.5 Hz, 1H, CH), 7.27 (d, 3J = 8.4 Hz, 1H, Ar), 7.74 (d, 3J = 8.4 Hz, 1H, Ar), 7.77 (d, 3J = 7.5 Hz, 1H, CH), 11.25 (br s, 1H, NH). NMR (75 MHz, DMSO d_6): δ = 111.8 (CH), 120.6, 122.6 (C), 125.6, 131.4 (CH), 138.7 (C), 138.8 (CH), 175.8 (C). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3092 (m), 3046 (m), 2953 (m), 1625 (s), 1590 (br, s), 1559 (s), 1502 (s), 1396 (m), 1205 (s), 808 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 213 ($[\text{M}]^+$, 100), 185 (51), 150 (19), 123 (13), 93 (10). Anal. Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}$ (214.05): C 50.50, H 2.35, N 6.54; Gefunden: C 50.45, H 2.09, N 6.48.

**5,6,8-Trichlorochinolin-4(1H)-on (4q):**

AAV2: Ausgehend von 2,2-Dimethyl-5-((2,4,5-trichlorphenylamino)methylen)-1,3-dioxan-4,6-dion **3q** (5.80 g, 16.54 mmol) und Diphenylether (34 mL) wurde **4q** als brauner Feststoff isoliert (2.88 g, 71 %); mp 318 °C.

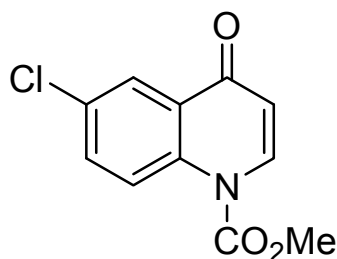
^1H NMR (300 MHz, DMSO d_6): δ = 6.16 (d, 3J = 7.5 Hz, 1H, CH), 7.81 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H, CH), 8.18 (s, 1H, Ar), 11.30 (br s, 1H, NH). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO d_6): δ = 112.2 (CH), 124.4, 127.2 129.0 (C), 131.8 (CH), 137.6 (C), 138.8 (CH), 175.1 (C). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3084 (m), 3015 (br, m), 2949 (m), 2887 (m), 1625 (br, m), 1601 (br, s), 1566 (br, s), 1497 (s), 1427 (s), 1210 (s), 1086 (m), 803 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 247 ($[\text{M}]^+$, 100), 219 (25), 184 (13), 142 (12), 111 (8), 97 (12). Anal. Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_4\text{Cl}_3\text{NO}$ (248.49): C 43.50, H 1.62, N 5.64; Gefunden: C 43.57, H 1.59, N 5.22.

4.2.2 Darstellung von 2-Vinylthiochroman-4-onen und Analoga:

4.2.2.1 Synthese N-Alkoxycarbonyl -geschützter Chinolone:

AAV3: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen **6a-h**):

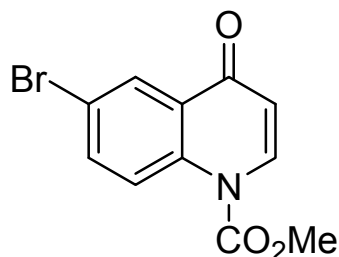
Zu einer Suspension aus Natriumhydrid (2.6 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (4.5 mL/mmol **5**) gibt man bei 0 °C portionsweise das entsprechende Chinolon (1.0 Äquiv.). Das Gemisch wird 30 min bei 50 °C gerührt. Anschließend wird der entsprechende Chlorameisensäureester (2.6 Äquiv.) zutropft. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur lässt man 48h nachrühren und neutralisiert die Reaktion mit 2 M HCl-Lösung. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknet man über Natriumsulfat und entfernt das Lösemittel *in vacuo*. Das verbleibende Rohprodukt reinigt man mittels Säulechromatographie (Kieselgel, Heptan/Ethylacetat 1:1).



6-Chlor-1-methoxycarbonyl-4-chinolon (6a):

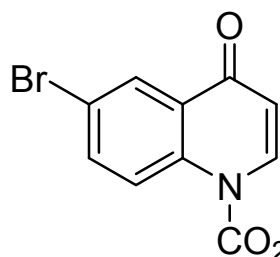
AAV3: Ausgehend von 6-Chlorchinolin-4(1H)-on (0.637 g, 3.55 mmol), Natriumhydrid (0.221 g, 9.22 mmol), THF (17.0 mL) und Methylchlorformiat (0.858 g, 9.10 mmol) wurde **6a** als weißer Feststoff isoliert (600 mg, 71 %); mp 140-141 °C.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 4.09 (s, 3H, OCH_3), 6.28 (d, 1H, 3J = 8.5 Hz, CH), 7.61 (dd, 1H, 4J = 2.5 Hz, 3J = 9.4 Hz, Ar), 8.33 (d, 1H 4J = 2.5 Hz, Ar), 8.36 (d, 1H 3J = 8.5 Hz, CH), 8.65 (d, 1H 3J = 9.4 Hz, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 55.4 (OCH_3), 112.6, 121.9, 126.0 (CH), 127.8, 131.8 (C), 133.0 (CH), 136.8 (C), 138.4 (CH), 151.7 (NCO), 177.7 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3438 (br, w), 3106 (w), 3073 (w), 2955 (w), 1750 (s), 1662 (s), 1639 (s), 1599 (s), 1557 (m), 1469 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 239 (M^+ , ^{37}Cl , 16), 237 (M^+ , ^{35}Cl , 53), 193 (59), 178 (17), 150 (100), 123 (52). Anal. Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ClNO}_3$ (237.02) C 55.60, H 3.39, N 5.89; Gefunden: C 55.70, H 3.38, N 5.74.

**6-Brom-1-methoxycarbonyl-4-chinolon (6b):**

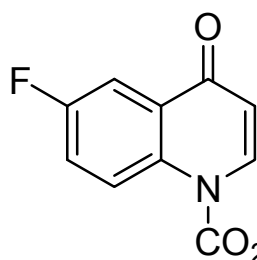
AAV3: Ausgehend von 6-Bromchinolin-4(1*H*)-on (0.835 g, 3.73 mmol), Natriumhydrid (0.233 g, 9.70 mmol), THF (17.0 mL) und Methylchlorformiat (0.900 g, 9.50 mmol) wurde **6b** als weißer Feststoff isoliert (882 mg, 84 %); mp 143-144 °C.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 4.08 (s, 3H, OCH_3), 6.26 (d, 1H, 3J = 8.5 Hz, CH), 7.73 (dd, 1H, 3J = 9.5 Hz, 4J = 2.4 Hz, Ar), 8.35 (d, 1H, 3J = 8.5 Hz, CH), 8.46 (d, 1H, 4J = 2.4 Hz, Ar), 8.56 (d, 1H, 3J = 9.5 Hz, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 55.4 (OCH_3), 112.6 (CH), 119.5 (C), 122.0 (CH), 127.9 (C), 129.1 135.8 (CH), 137.2 (C), 138.4 (CH), 151.6 (NCO), 177.5 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3438 (br, w), 3100 (m), 3071 (m), 2952 (m), 1750 (s), 1662 (s), 1640 (s), 1593 (s), 1554 (w), 1267 (s), 1432 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 283 (M^+ , ^{81}Br , 97), 281 (M^+ , ^{79}Br , 100), 239 (17), 237 (17), 211 (12), 209 (14), 196 (20), 194 (20), 130 (11), 128 (8). Anal. Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{BrNO}_3$ (280.97): C 46.84, H 2.86, N 4.97; Gefunden: C 46.77, H 2.87, N 4.72.

**6-Brom-1-ethoxycarbonyl-4-chinolon (6c):**

AAV3: Ausgehend von 6-Bromchinolin-4(1*H*)-on (1.000 g, 4.50 mmol), Natriumhydrid (0.280 g, 11.70 mmol), THF (20.0 mL) und Ethylchlorformiat (1.250 g, 11.50 mmol) wurde **6c** als gelber Feststoff isoliert (920 mg, 70 %); mp 104-106 °C.

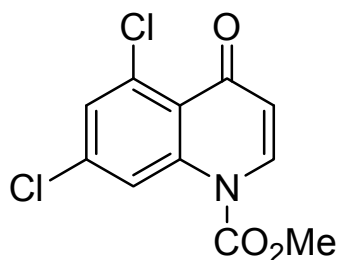
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.50 (t, 3H, 3J = 7.1 Hz, CH_3), 4.54 (q, 2H, 3J = 7.1 Hz, CH_2), 6.28 (d, 1H, 3J = 8.6 Hz, CH), 7.73 (dd, 1H, 3J = 9.4 Hz, 4J = 2.6 Hz, Ar), 8.37 (d, 1H, 3J = 8.6 Hz, CH), 8.46 (d, 1H, 4J = 2.6 Hz, Ar), 8.56 (d, 1H, 3J = 9.4 Hz, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.2 (CH_3), 65.4 (OCH_2), 112.4 (CH), 119.4 (C), 122.1 (CH), 128.0 (C), 129.1 135.7 (CH), 137.3 (C), 138.5 (CH), 151.1 (NCO), 177.6 (CO). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3057 (br, w), 2977 (w), 1753 (s), 1629 (br, s), 1466 (s), 1402 (m), 1213 (br, s), 1190 (br, s), 1152 (br, s), 820 (s), 757 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 297 (M^+ , ^{81}Br , 98), 295 (M^+ , ^{79}Br , 99), 238 (46), 223 (100), 197 (19), 172 (9), 144 (24), 116 (43), 89 (13). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{OS}$ ($[\text{M}]^+$, ^{79}Br) 294.98386, Gefunden 294.98376.



6-Fluor-1-methoxycarbonyl-4-chinolon (6d):

AAV3: Ausgehend von 6-Fluorchinolin-4(1*H*)-on (0.735 g, 4.50 mmol), Natriumhydrid (0.280 g, 11.70 mmol), THF (25.0 mL) und Methylchlorformiat (1.09 g, 11.70 mmol) wurde **6d** als gelber Feststoff isoliert (625 mg, 63 %); mp 122-123 °C.

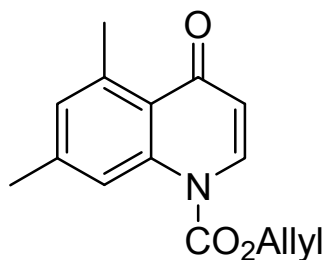
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 4.10 (s, 3H, OCH_3), 6.27 (d, 1H, 3J = 8.5 Hz, CH), 7.40 (m, 1H, Ar), 8.01 (m, 1H, Ar), 8.39 (d, 1H, 3J = 8.5 Hz, CH), 8.73 (m, 1H, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 55.4 (OCH_3), 115.5 (d, $^2J_{\text{C,F}}$ = 23 Hz, CH_{Ar}), 111.9 (CH), 120.9 (d, $^2J_{\text{C,F}}$ = 24 Hz, CH_{Ar}), 122.7 (d, $^3J_{\text{C,F}}$ = 8 Hz, CH_{Ar}), 128.6 (d, $^3J_{\text{C,F}}$ = 7 Hz, C_{Ar}), 134.8 (C_{Ar}), 138.4 (CH), 151.8 (NCO), 159.9 (d, $^1J_{\text{C,F}}$ = 247 Hz, C_{Ar}), 178 (d, $^4J_{\text{C,F}}$ = 2 Hz, CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3206 (br, w), 3117 (m), 2959 (w), 1750 (s), 1664 (s), 1617 (s), 1480 (s), 1275 (br, s), 1242 (br, s), 1149 (m), 831 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 221 ($[\text{M}]^+$, 100), 177 (21), 162 (10), 148 (21), 134 (34), 107 (24), 97 (6). Anal. Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{FNO}_3$ (221.18): C 59.73, H 3.65, N 6.33; Gefunden: C 59.91, H 3.53, N 6.28.



5,7-Dichlor-1-methoxycarbonyl-4-chinolon (6e):

AAV3: Ausgehend von 5,7-Dichlorchinolin-4(1*H*)-on (1.430 g, 6.75 mmol), Natriumhydrid (0.420 g, 17.25 mmol), THF (25.0 mL) und Methylchlorformiat (1.630 g, 17.25 mmol) wurde **6e** als gelber Feststoff isoliert (1.200 g, 66 %); mp 147-148 °C.

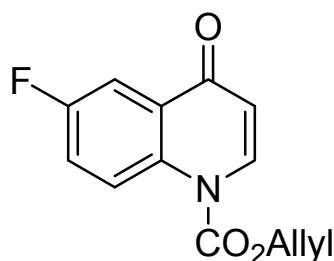
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 4.09 (s, 3H, CH_3), 6.19 (d, 1H, 3J = 8.6 Hz, CH), 7.42 (d, 1H, 4J = 2.0 Hz, Ar), 8.19 (d, 1H, 3J = 8.6 Hz, CH), 8.59 (d, 1H, 4J = 2.0 Hz, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 55.5 (OCH_3), 114.4, 119.2 (CH), 121.8 (C), 128.9 (CH), 135.2 (C), 136.5 (CH), 137.8, 140.8 (C), 151.5 (NCO), 177.0 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3131 (w), 3090 (w), 2971 (w), 1749 (br, s), 1666 (br, s), 1584 (s), 1249 (br, s), 1262 (m), 957 (br, m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 271 ($[\text{M}]^+$, ^{37}Cl , 100), 227 (27), 199 (29), 184 (27), 149 (12), 121 (15), 91 (9). Anal. Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO}_3$ (272.08): C 48.56, H 2.59, N 5.15; Gefunden: C 46.69, H 2.55, N 4.96.



1-Allyloxycarbonyl-5,7-dimethyl-4-chinolon (6f):

AAV3: Ausgehend von 5,7-Dimethylchinolin-4(1*H*)-on **4e** (0.571 g, 3.30 mmol), Natriumhydrid (0.210 g, 8.60 mmol), THF (17.0 mL) und Allylchlorformiat (0.9 mL, 8.60 mmol) wurde **6f** als gelber Feststoff isoliert (667 mg, 79 %); mp 72-74 °C.

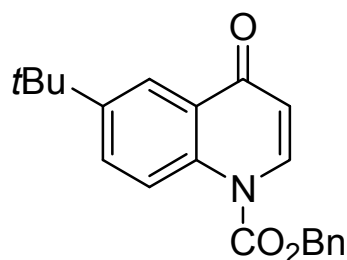
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.41 (s, 3H, CH_3), 2.82 (s, 3H, CH_3), 4.89 (m, 2H, OCH_2), 5.40 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.46 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.00 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.27 (d, 1H, 3J = 8.5 Hz, CH), 6.99 (s, 1H, Ar), 8.16 (d, 1H, 3J = 8.5 Hz, CH), 8.19 (s, 1H, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 22.1, 23.9 (CH_3), 69.0 (OCH_2), 114.2, 118.2 (CH), 120.5 ($=\text{CH}_2$), 123.2 (C), 130.2, 130.6, 136.3 (CH), 140.2, 141.0, 142.2 (C), 151.6 (NCO), 181.2 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3138 (w), 2962 (m), 2921 (m), 1745 (br, s), 1645 (br, s), 1607 (s), 1456 (s), 1241 (br, s), 1202 (br, s), 1099 (s), 961 (br, s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 257 ($[\text{M}]^+$, 44), 172 (100), 144 (15), 115 (8), 91 (4). Anal. Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (257.11): C 70.02, H 5.88, N 5.44; Gefunden: C 69.59, H 5.87, N 5.32.



1-Allyloxycarbonyl-6-fluor-4-chinolon (6g):

AAV3: Ausgehend von 6-Fluorchinolin-4(1*H*)-on (0.540 g, 3.30 mmol), Natriumhydrid (0.210 g, 8.60 mmol), THF (25.0 mL) und Allylchlorformiat (0.9 mL, 8.60 mmol) wurde **6g** als gelber Feststoff isoliert (681 mg, 84 %); mp 74-78 °C.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 4.94 (m, 2H, OCH_2), 5.42 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.49 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.04 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.27 (d, 1H, 3J = 8.6 Hz, CH), 7.39 (m, 1H, Ar), 8.00 (m, 1H, Ar), 8.39 (d, 1H, 3J = 8.6 Hz, CH), 8.73 (m, 1H, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 69.5 (OCH_2), 111.5 (d, $^2J_{\text{C,F}}$ = 23 Hz, CH_{Ar}), 111.9 (CH), 120.9 (d, $^2J_{\text{C,F}}$ = 22 Hz, CH_{Ar}), 121.1 ($=\text{CH}_2$), 122.7 (d, $^3J_{\text{C,F}}$ = 7 Hz, CH_{Ar}), 128.5 (d, $^3J_{\text{C,F}}$ = 8 Hz, C_{Ar}), 130.3 (CH), 134.8 (d, $^4J_{\text{C,F}}$ = 2 Hz, C_{Ar}), 138.4 (CH), 151.0 (NCO), 159.8 (d, $^1J_{\text{C,F}}$ = 247 Hz, C_{Ar}), 178.0 (d, $^4J_{\text{C,F}}$ = 2 Hz, CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3150 (m), 3076 (m), 2986 (w), 1752 (br, s), 1640 (br, s), 1617 (s), 1476 (s), 1225 (br, s), 1196 (br, s), 1138 (s), 924 (s), 525 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 247 ($[\text{M}]^+$, 39), 203 (21), 163 (11), 134 (19), 107 (19), 97 (8), 41 (100). Anal. Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{FNO}_3$ (247.22): C 63.16, H 4.08, N 5.67; Gefunden: C 63.10, H 4.00, N 5.73.

**1-Benzyloxycarbonyl-*tert*-butyl-fluor-4-chinolon (6h):**

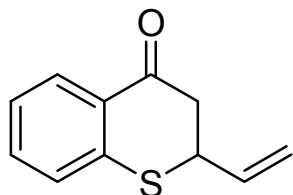
AAV3: Ausgehend von 6-*tert*-Butylchinolin-4(1*H*)-on **4c** (1.000 g, 5.00 mmol), Natriumhydrid (0.500 g, 60 %, 12.90 mmol), THF (25.0 mL) und Benzylchlorformiat (2.200 g, 12.90 mmol) wurde **6h** als gelbes Öl isoliert (751 mg, 45 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.38 (s, 9H, $3\times\text{CH}_3$), 5.46 (s, 2H, CH_2), 6.24 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz, CH), 7.33-7.50 (m, 5H, Ar), 7.72 (dd, 1H, $^3J = 9.2$ Hz, $^4J = 2.6$ Hz, Ar), 8.34 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz, CH), 8.36 (d, 1H, $^4J = 2.6$ Hz, Ar), 8.61 (d, 1H, $^3J = 9.2$ Hz, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 31.0 ($3\times\text{CH}_3$), 34.7 (CCH_3), 70.4 (OCH_2), 112.4, 119.8, 122.4 (CH), 126.2 (C), 128.5, 128.5, 128.6, 130.1 (CH), 136.3 (C), 137.9 (CH), 141.0, 148.7 (C), 151.3 (NCO), 179.3 (CO). IR (neat, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3031 (m), 2958 (br, s), 1755 (br, s), 1646 (br, s), 1607 (s), 1486 (br, s), 1217 (br, s), 1115 (m), 1022 (s), 828 (s), 699 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 335 ($[\text{M}]^+$, 23), 291 (46), 276 (60), 201 (33), 186 (78), 158 (9), 91 (100). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ ($[\text{M}]^+$) 335.15160, Gefunden 335.15111. Anal. Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ (335.40): C 75.26, H 6.31, N 4.18; Gefunden: C 75.60, H 6.74, N 4.04.

4.2.2.2 Reaktionen von Vinylmagnesiumbromid mit Thiochromonen und N-Alkoxycarbonyl-geschützter Chinolonen:

AAV4: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen **8a-g**):

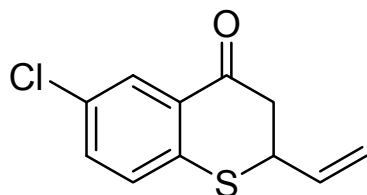
TMSOTf (1.3 Äquiv.) wird bei 0 °C zu dem entsprechenden Thiochromonen **7** bzw. N-Alkoxycarbonyl-geschützte Chinolon **6** (1.0 Äquiv.) hinzugefügt. Nach einer Nachrührzeit von 1h kühlt man die Reaktion auf -78 °C herunter und gibt Tetrahydrofuran (15 mL/mmol **6/7**) und die Vinylmagnesiumbromidlösung (1.3 Äquiv., 1 M Lösung in THF, Aldrich) hinzu. Nach weiteren 30 min bei -78 °C setzt man eine wässrige Ammoniumchloridlösung (1 M, 10 mL/mmol **6/7**) und erwärmt langsam auf Raumtemperatur. Die organische Phase und die wässrige Phase mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknet man über Natriumsulfat und entfernt das Lösemittel *in vacuo*. Das verbleibende Rohprodukt reinigt man mittels Säulechromatographie (Kieselgel, Heptan/Ethylacetat 3:1).



2-Vinylthiochroman-4-on (8a):

AAV4: Ausgehend von Thiochromon **7a** (0.166 g, 1.00 mmol), TMSOTf (0.24 mL, 1.30 mmol), THF (20.0 mL) und Vinylmagnesiumbromid (1.30 mL, 1.30 mmol, 1 M in THF) wurde **8a** als farbloses Öl isoliert (126 mg, 66 %).

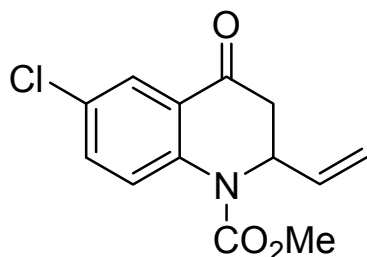
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.93-3.14 (m, 2H, COCH_2), 4.12 (m, 1H, SCH), 5.22 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.31 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.93 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.14-7.42 (m, 3H, Ar), 8.10 (m, 1H, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 43.4 (CH_2), 45.0 (CH), 118.3 ($=\text{CH}_2$), 125.2, 127.6, 129.0 (CH), 130.6 (C), 133.6, 135.2 (CH), 141.0 (C), 194.0 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3061 (br, w), 2926 (w), 1681 (s), 1591 (m), 1437 (s), 1289 (br, m), 929 (br, w), 763 (br, m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 190 ($[\text{M}]^+$, 40), 162 (7), 148 (8), 136 (100), 108 (31), 69 (11). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{OS}$ ($[\text{M}]^+$) 190.04469, Gefunden 190.04424.



6-Chlor-2-vinylthiochroman-4-on (8b):

AAV4: Ausgehend von 6-Chlorthiochromon **7b** (0.246 g, 1.25 mmol), TMSOTf (0.30 mL, 1.63 mmol), THF (20.0 mL) und Vinylmagnesiumbromid (1.63 mL, 1.63 mmol, 1 M in THF) wurde **8b** als farbloses Öl isoliert (119 mg, 42 %).

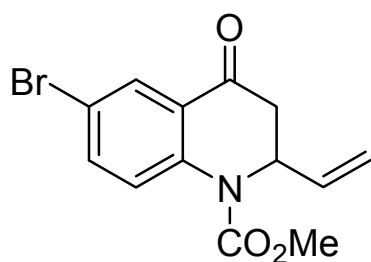
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.94-3.15 (m, 2H, COCH_2), 4.12 (m, 1H, SCH), 5.24 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.33 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.92 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.24 (d, 1H, 3J = 8.5 Hz, Ar), 7.35 (dd, 1H, 3J = 8.5 Hz, 4J = 2.4 Hz, Ar), 8.07 (d, 1H, 4J = 2.4 Hz, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 43.3 (CH_2), 44.5 (CH), 118.6 ($=\text{CH}_2$), 128.6, 129.0 (CH), 131.4, 131.5 (C), 133.6, 134.8 (CH), 139.3 (C), 192.8 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3084 (br, w), 2955 (br, w), 1685 (br, s), 1582 (m), 1454 (s), 1392 (s), 1255 (s), 1096 (s), 930 (br, m), 818 (br, m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 224 ($[\text{M}]^+$, 51), 197 (13), 170 (100), 142 (24), 107 (9), 97 (4). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ClOS}$ ($[\text{M}]^+$) 224.00571, Gefunden 224.00568.



6-Chlor-1-methoxycarbonyl-2-vinyl-2,3-dihydrochinolon (8c):

AAV4: Ausgehend von 6-Chlor-1-methoxycarbonyl-4-chinolon **6a** (0.297 g, 1.25 mmol), TMSOTf (0.30 mL, 1.63 mmol), THF (20.0 mL) und Vinylmagnesiumbromid (1.63 mL, 1.63 mmol, 1 M in THF) wurde **8c** als farbloses Öl isoliert (282 mg, 85 %).

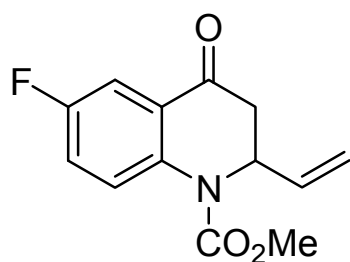
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.85-3.13 (m, 2H, COCH_2), 3.93 (s, 3H, OCH_3), 5.08 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.17 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.55 (m, 1H, NCH), 5.70-5.81 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.46 (dd, 1H, 3J = 9.0 Hz, 4J = 2.6 Hz, Ar), 7.83 (d, 1H, 3J = 9.0 Hz, Ar), 7.91 (d, 1H, 4J = 2.6 Hz, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 41.8 (CH_2), 53.8, 55.2 (CH), 118.4 ($=\text{CH}_2$), 125.6 (CH), 125.7 (C), 126.5 (CH), 129.7 (C), 134.3, 134.5 (CH), 139.9 (C), 154.2 (NCO), 191.5 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3078 (w), 2953 (w), 1712 (s), 1691 (br, s), 1596 (m), 1470 (m), 1440 (m), 1323 (br, m), 1290 (m), 762 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 265 ($[\text{M}]^+$, ^{37}Cl , 100), 223 (26), 206 (39), 180 (74), 164 (10), 143 (6), 124 (11). Anal. Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ClNO}_3$ (265.69): C 58.77, H 4.55, N 5.27; Gefunden: C 59.14, H 4.72, N 4.99.



6-Brom-1-methoxycarbonyl-2-vinyl-2,3-dihydrochinolon (8d):

AAV4: Ausgehend von 6-Brom-1-methoxycarbonyl-4-chinolon **6b** (0.352 g, 1.25 mmol), TMSOTf (0.30 mL, 1.63 mmol), THF (20.0 mL) und Vinylmagnesiumbromid (1.63 mL, 1.63 mmol, 1 M in THF) wurde **8d** als farbloses Öl isoliert (327 mg, 84 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.85-3.13 (m, 2H, COCH_2), 3.89 (s, 3H, OCH_3), 5.07 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.15 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.56 (m, 1H, NCH), 5.70-5.81 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.59 (dd, 1H, $^3J=9.0$ Hz, $^4J=2.5$ Hz, Ar), 7.78 (d, 1H, $^3J=9.0$ Hz, Ar), 8.05 (d, 1H, $^4J=2.5$ Hz, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 41.7 (CH_2), 53.8, 55.1 (CH), 117.3 (C), 118.4 ($=\text{CH}_2$), 125.8 (CH), 125.9 (C), 129.5, 134.5, 137.1 (CH), 140.4 (C), 154.2 (NCO), 191.4 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3074 (br, w), 2955 (m), 2908 (br, w), 1699 (br, s), 1593 (s), 1472 (br, s), 1317 (br, s), 1083 (s), 764 (br, m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 311 ($[\text{M}]^+$, ^{81}Br , 99), 309 ($[\text{M}]^+$, ^{79}Br , 100), 267 (27), 252 (34), 224 (60), 170 (19), 143 (15), 115 (9), 89 (7). Anal. Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{BrNO}_3$ (310.14): C 50.34, H 3.90, N 4.52; Gefunden: C 50.42, H 3.90, N 4.06.

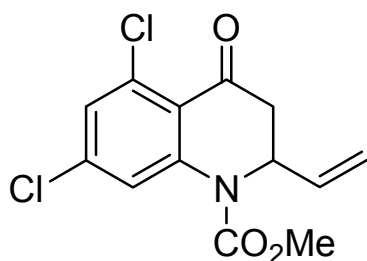


6-Fluor-1-methoxycarbonyl-2-vinyl-2,3-dihydrochinolon (8e):

AAV4: Ausgehend von 6-Fluor-1-methoxycarbonyl-4-chinolon **6d** (0.221 g, 1.00 mmol), TMSOTf (0.24 mL, 1.30 mmol), THF (20.0 mL) und Vinylmagnesiumbromid (1.30 mL, 1.30 mmol, 1 M in THF) wurde **8e** als farbloses Öl isoliert (165 mg, 53 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.78-3.05 (m, 2H, COCH_2), 3.80 (s, 3H, OCH_3), 4.99 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.08 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.49 (m, 1H, NCH), 5.62-5.73 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.14 (m, 1H, Ar), 7.51 (m, 1H, Ar), 7.74 (m, 1H, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 41.8 (CH_2), 53.7, 55.2 (CH), 112.4 (d, $^2J_{\text{C,F}}=23$ Hz, CH_{Ar}), 118.3 ($=\text{CH}_2$), 121.7 (d, $^2J_{\text{C,F}}=23$ Hz, CH_{Ar}), 126.2 (d, $^3J_{\text{C,F}}=6$ Hz, CH_{Ar}), 126.3 (d, $^3J_{\text{C,F}}=8$ Hz, C_{Ar}), 134.7 (CH), 137.6 (d, $^4J_{\text{C,F}}=2$ Hz, C_{Ar}), 154.4 (NCO), 158.9 (d, $^1J_{\text{C,F}}=245$ Hz, C_{Ar}), 191.8 (d, $^4J_{\text{C,F}}=2$ Hz, CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3085 (br, m), 2957 (m), 2913 (br, m), 2853 (m), 1713 (br, s), 1490 (s), 1443 (s), 1302 (s), 1172 (s), 910 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 249 ($[\text{M}]^+$, 100), 236 (22), 222

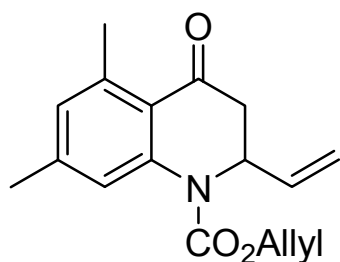
(11), 206 (20), 190 (30), 164 (61), 148 (13), 108(13). HRMS (EI): Berechnet für $C_{13}H_{12}O_3NF$ ($[M]^+$) 249.07957, Gefunden 249.07978.



5,7-Dichlor-1-methoxycarbonyl-2-vinyl-2,3-dihydrochinolon (8f):

AAV4: Ausgehend von 6-Fluor-1-methoxycarbonyl-4-chinolon **6e** (0.340 g, 1.25 mmol), TMSOTf (0.30 mL, 1.63 mmol), THF (20.0 mL) und Vinylmagnesiumbromid (1.63 mL, 1.63 mmol, 1 M in THF) wurde **8f** als farbloses Öl isoliert (171 mg, 46 %).

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.86-3.15 (m, 2H, $COCH_2$), 3.89 (s, 3H, OCH_3), 5.14 (m, 1H, $CH=CH_2$), 5.20 (m, 1H, $CH=CH_2$), 5.49 (m, 1H, NCH), 5.71-5.82 (m, 1H, $CH=CH_2$), 7.21 (d, 1H, 4J = 2.0 Hz, Ar), 7.74 (d, 1H, 4J = 2.0 Hz, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 43.3 (CH_2), 54.0, 54.6 (CH), 118.6 ($=CH_2$), 121.1 (C), 123.8, 128.0, 134.4 (CH), 135.2, 139.1, 144.0 (C), 154.1 (NCO), 190.2 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3086 (br, w), 2956 (m), 2924 (br, m), 1698 (br, s), 1580 (s), 1441 (s), 1418 (s), 1311 (br, s), 1113 (s), 855 (br, m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 299 ($[M]^+$, 48), 256 (63), 242 (42), 214 (100), 198 (28), 177 (9), 158 (12), 123 (5). HRMS (EI): Berechnet für $C_{13}H_{11}Cl_2NO_3$ ($[M]^+$) 299.01105, Gefunden 299.01085.



1-Allyloxycarbonyl-5,7-dimethyl-2-vinyl-2,3-dihydrochinolon (8g):

AAV4: Ausgehend von 1-Allyloxycarbonyl-5,7-dimethyl-4-chinolon **6f** (0.321 g, 1.25 mmol), TMSOTf (0.30 mL, 1.63 mmol), THF (20.0 mL) und Vinylmagnesiumbromid (1.63 mL, 1.63 mmol, 1 M in THF) wurde **8g** als farbloses Öl isoliert (151 mg, 42 %).

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.27 (s, 3H, CH_3), 2.58 (s, 3H, CH_3), 2.79 (m, 1H, $COCH_2$), 3.08 (m, 1H, $COCH_2$), 4.73 (m, 2H, OCH_2), 5.09-5.37 (m, 4H, $2 \times CH=CH_2$), 5.48 (m, 1H, NCH), 5.72-5.83 (m, 1H, $CH=CH_2$), 5.91-6.02 (m, 1H, $CH=CH_2$), 6.79 (s, 1H, Ar), 7.37 (s, 1H, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.8, 23.3 (CH_3), 43.8 (CH_2), 54.8 (CH), 67.1, 117.9, 118.2 (CH_2), 122.0 (C), 123.7, 129.7, 132.1, 135.4 (CH), 141.5, 142.3, 143.8 (C), 154.0 (NCO), 194.2 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3086 (br, m), 297 (br, m), 2926 (m), 1707 (br,

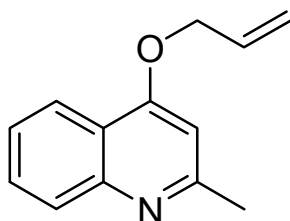
s), 1681 (br, s), 1609 (s), 1456 (br, s), 1380 (s), 1267 (br, s), 852 (m), 763 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 285 ($[M]^+$, 80), 243 (36), 200 (100), 172 (27), 158 (57), 144 (6), 118 (7), 91(10). HRMS (EI): Berechnet für $C_{17}H_{19}NO_3$ ($[M]^+$) 285.13594, Gefunden 285.13548.

4.2.3 Darstellung Oxepin- / Oxocin – annelierter Chinoline:

4.2.3.1 Synthesen von 4-(Allyloxy)-chinolinen :

AAV5: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen **10a-i**):

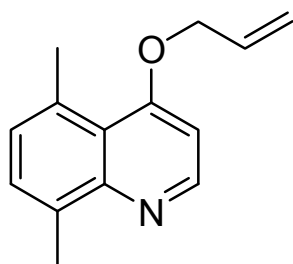
Zu einer Mischung aus dem entsprechenden 4-Chinolon **4/9** (1.0 Äquiv.), Kaliumcarbonat (2.0 Äquiv.) und DMF (6.0 mL/mmol) wird Allylbromid (1.1 Äquiv.) hinzu gegeben. Die Reaktionsmischung erhitzt man 4h auf 90 °C. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur versetzt man mit Wasser und extrahiert mit Diethylether (3x). Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird abrotiert und das Rohprodukt mittels Säulechromatographie (Kieselgel, Heptan/Ethylacetat 3:1) gereinigt.



4-(Allyloxy)-2-methylchinolin (**10a**):

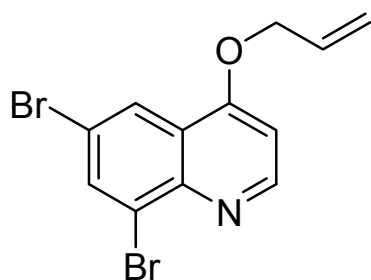
AAV5: Ausgehend von 4-Hydroxy-2-methylchinolin **9** (1.00 g, 6.30 mmol), K₂CO₃ (1.61 g, 12.60 mmol), Allylbromid (0.84 g, 6.90 mmol) und DMF (20 mL) wurde **10a** als gelbliches, viskoses Öl isoliert (799 mg, 64 %).

¹H NMR (300 MHz, (CDCl₃): δ = 2.37 (s, 3H, CH₃), 4.70 (ddd, 2H, ³J = 5.2 Hz, ⁴J_{cis} = 1.5 Hz, ⁴J_{trans} = 1.6 Hz, OCH₂), 5.36 (ddt, 1H, ²J = 1.4 Hz, ³J_{cis} = 10.6 Hz, ⁴J_{cis} = 1.5 Hz, CH=CH₂), 5.50 (ddt, 1H, ²J = 1.4 Hz, ³J_{trans} = 17.3 Hz, ⁴J_{trans} = 1.5 Hz, CH=CH₂), 6.12 (ddt, 1H, ³J_{cis} = 10.6 Hz, ³J_{trans} = 17.3 Hz, ³J = 5.2 Hz, CH=CH₂), 6.57 (s, 1H, H_{etar}), 7.42 (ddd, 1H, ³J = 7.9 Hz, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, Ar), 7.65 (ddd, 1H, ³J = 8.4 Hz, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, Ar), 7.94 (dd, 1H, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, Ar), 8.16 (dd, 1H, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, Ar). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 25.9 (CH₃), 68.9 (CH₂), 101.5 (CH), 118.3 (CH₂), 119.9 (C), 121.7, 124.8, 128.0, 129.8, 132.1 (CH), 148.8, 160.0, 161.2 (C). IR (neat, cm⁻¹): ν̃ = 3395 (br, w), 3056 (br, m), 2917 (br, m), 1619 (s), 1596 (br, s), 1567 (s), 1457 (br, m), 1416 (s), 766 (br, s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 199 ([M]⁺, 100), 184 (42), 170 (26), 156 (18), 130 (35), 117 (18), 103 (14), 77 (16). Anal. Berechnet für C₁₃H₁₃NO (199.25): C 78.36, H 6.58, N 7.03; Gefunden: C 78.22, H 6.96, N 6.84.

**4-(Allyloxy)-5,8-dimethylchinolin (10b):**

AAV5: Ausgehend von 4-Hydroxy-5,8-dimethylchinolin **4d** (1.00 g, 5.80 mmol), K₂CO₃ (1.59 g, 11.50 mmol), Allylbromid (0.77 g, 6.30 mmol) und DMF (15 mL) wurde **10b** als gelber Feststoff isoliert (862 mg, 70 %); mp 54 °C.

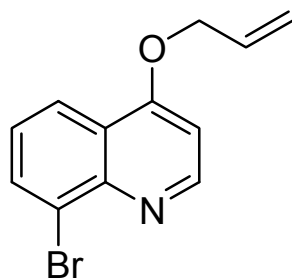
¹H NMR (300 MHz, (CDCl₃): δ = 2.72 (s, 3H, CH₃), 2.84 (s, 3H, CH₃), 4.67 (ddd, 2H, ³J = 5.4 Hz, ⁴J_{cis} = 1.4 Hz, ⁴J_{trans} = 1.4 Hz, OCH₂), 5.36 (ddt, 1H, ²J = 1.3 Hz, ³J_{cis} = 10.5 Hz, ⁴J_{cis} = 1.4 Hz, CH=CH₂), 5.47 (ddt, 1H, ²J = 1.3 Hz, ³J_{trans} = 17.3 Hz, ⁴J_{trans} = 1.4 Hz, CH=CH₂), 6.12 (ddt, 1H, ³J_{cis} = 10.5 Hz, ³J_{trans} = 17.3 Hz, ³J = 5.4 Hz, CH=CH₂), 6.69 (d, 1H, ³J = 5.2 Hz, H_{et}ar), 7.11 (d, 1H, ³J = 7.3 Hz, Ar), 7.38 (d, 1H, ³J = 7.3 Hz, Ar), 8.70 (d, 1H, ³J = 5.2 Hz, H_{et}ar). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 19.0, 25.1 (CH₃), 69.4 (CH₂), 101.6 (CH), 118.6 (CH₂), 120.9 (C), 128.0, 129.5, 132.2 (CH), 133.2, 134.3 (C), 149.4 (CH), 149.8, 163.9 (C). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3460 (br, m), 3023 (m), 2966 (s), 2921 (s), 2872 (w), 1648 (w), 1593 (br, s), 1514 (s), 1459 (m), 1399 (s), 1305 (br, s), 1111 (m), 1023 (br, s), 998 (s), 894 (m). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 213 ([M]⁺, 26), 172 (100), 143 (4), 128 (3), 115 (6), 77 (3). Anal. Berechnet für C₁₄H₁₅NO (213.28): C 78.84, H 7.09, N 6.57; Gefunden: C 78.67, H 6.88, N 6.50.

**4-(Allyloxy)-6,8-dibromchinolin (10c):**

AAV5: Ausgehend von 4-Hydroxy-6,8-dibromchinolin **4m** (1.00 g, 3.30 mmol), K₂CO₃ (0.91 g, 6.60 mmol), Allylbromid (0.44 g, 3.60 mmol) und DMF (15 mL) wurde **10c** als gelblicher Feststoff isoliert (785 mg, 69 %); mp 87 °C.

¹H NMR (300 MHz, (CDCl₃): δ = 4.76 (ddd, 2H, ³J = 5.4 Hz, ⁴J_{cis} = 1.4 Hz, ⁴J_{trans} = 1.4 Hz, OCH₂), 5.41 (ddt, 1H, ²J = 1.3 Hz, ³J_{cis} = 10.5 Hz, ⁴J_{cis} = 1.4 Hz, CH=CH₂), 5.50 (ddt, 1H, ²J = 1.3 Hz, ³J_{trans} = 17.3 Hz, ⁴J_{trans} = 1.4 Hz, CH=CH₂), 6.12 (ddt, 1H, ³J_{cis} = 10.5 Hz, ³J_{trans} = 17.3 Hz, ³J = 5.4 Hz, CH=CH₂), 6.77 (d, 1H, ³J = 5.3 Hz, H_{et}ar), 8.10 (d, 1H, ⁴J = 2.2 Hz, Ar), 8.33 (d, 1H, ⁴J = 2.2 Hz, Ar), 8.82 (d, 1H, ³J = 5.3 Hz, H_{et}ar). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 69.7 (CH₂), 102.4 (CH), 118.9 (C), 119.2 (CH₂), 123.5 (C), 124.4 (CH), 125.3 (C), 131.4, 136.2 (CH), 145.1 (C), 152.3 (CH), 160.4 (C). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3100

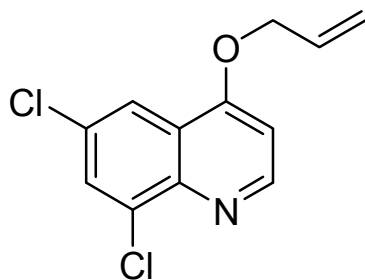
(w), 3027 (w), 1582 (s), 1556 (m), 1483 (s), 1448 (m), 1355 (s), 1102 (w), 984 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 343 ($[M]^+$, 46), 314 (7), 274 (11), 195 (12), 83 (19), 57 (33), 41 (100). Anal. Berechnet für $C_{12}H_9Br_2NO$ (343.01): C 42.02, H 2.64, N 4.08; Gefunden: C 41.95, H 2.47, N 4.04.



4-(Allyloxy)-8-bromchinolin (10d):

AAV5: Ausgehend von 4-Hydroxy-8-bromchinolin **4k** (0.70 g, 3.30 mmol), K_2CO_3 (0.91 g, 6.60 mmol), Allylbromid (0.44 g, 3.60 mmol) und DMF (15 mL) wurde **10d** als gelblicher Feststoff isoliert (669 mg, 77 %); mp 53 °C.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.77 (ddd, 2H, 3J = 5.3 Hz, $^4J_{cis}$ = 1.5 Hz, $^4J_{trans}$ = 1.5 Hz, OCH_2), 5.39 (ddt, 1H, 2J = 1.3 Hz, $^3J_{cis}$ = 10.6 Hz, $^4J_{cis}$ = 1.5 Hz, $CH=CH_2$), 5.52 (ddt, 1H, 2J = 1.3 Hz, $^3J_{trans}$ = 17.3 Hz, $^4J_{trans}$ = 1.5 Hz, $CH=CH_2$), 6.13 (ddt, 1H, $^3J_{cis}$ = 10.6 Hz, $^3J_{trans}$ = 17.3 Hz, 3J = 5.3 Hz, $CH=CH_2$), 6.78 (d, 1H, 3J = 5.3 Hz, Heta), 7.34 (dd, 1H, 3J = 7.4 Hz, 3J = 8.3 Hz, Ar), 8.03 (dd, 1H, 3J = 7.4 Hz, 4J = 1.4 Hz, Ar), 8.24 (dd, 1H, 3J = 8.3 Hz, 4J = 1.4 Hz, Ar), 8.86 (d, 1H, 3J = 5.3 Hz, Heta). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 69.4 (CH_2), 101.7 (CH), 118.8, 121.9 (CH_2), 122.9, 124.2 (C), 126.0, 131.7, 133.7 (CH), 146.3 (C), 152.1 (CH), 161.4 (C). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3427 (br, w), 3075 (w), 3028 (m), 2922 (w), 1608 (w), 1589 (s), 1498 (s), 1463 (m), 1407 (s), 1304 (br, s), 1079 (m), 997 (br, s), 838 (br, m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 264 ($[M]^+$, 33), 263 (100), 236 (22), 223 (13), 196 (24), 184 (53), 170 (19), 156 (19), 129 (16), 115 (90), 88 (29). Anal. Berechnet für $C_{12}H_{10}BrNO$ (264.12): C 54.57, H 3.82, N 5.30; Gefunden: C 54.43, H 3.70, N 5.04.

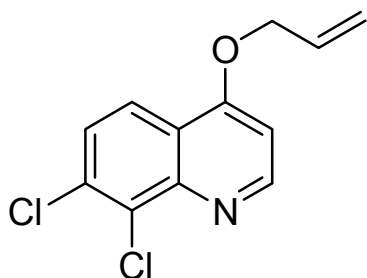


4-(Allyloxy)-6,8-dichlorchinolin (10e):

AAV5: Ausgehend von 4-Hydroxy-6,8-dichlorchinolin **4n** (0.50 g, 2.40 mmol), K_2CO_3 (0.65 g, 4.80 mmol), Allylbromid (0.31 g, 2.60 mmol) und DMF (10 mL) wurde **10e** als gelblicher Feststoff isoliert (785 mg, 69 %); mp 90 °C.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.75 (ddd, 2H, 3J = 5.3 Hz, $^4J_{cis}$ = 1.5 Hz, $^4J_{trans}$ = 1.5 Hz, OCH_2), 5.41 (ddt, 1H, 2J = 1.2 Hz, $^3J_{cis}$ = 10.5 Hz, $^4J_{cis}$ = 1.5 Hz, $CH=CH_2$), 5.49 (ddt, 1H,

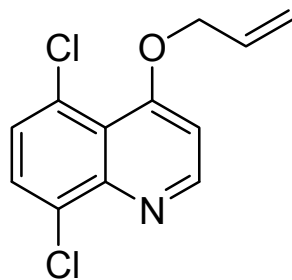
$^2J = 1.2$ Hz, $^3J_{\text{trans}} = 17.3$ Hz, $^4J_{\text{trans}} = 1.5$ Hz, CH=CH₂), 6.12 (ddt, 1H, $^3J_{\text{cis}} = 10.5$ Hz, $^3J_{\text{trans}} = 17.3$ Hz, $^3J = 5.3$ Hz, CH=CH₂), 6.77 (d, 1H, $^3J = 5.2$ Hz, Heta), 7.76 (d, 1H, $^4J = 2.3$ Hz, Ar), 8.10 (d, 1H, $^4J = 2.3$ Hz, Ar), 8.79 (d, 1H, $^3J = 5.2$ Hz, Heta). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 69.6$ (CH₂), 102.4 (CH), 119.2 (CH₂), 120.3 (CH), 123.0 (C), 130.5 (CH), 130.8 (C), 131.4 (CH), 134.1, 144.1 (C), 151.9 (CH), 160.5 (C). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 3432$ (br, w), 3095 (w), 3078 (w), 3029 (w), 2994 (w), 2928 (br, w), 2866 (br, w), 1586 (s), 1567 (m), 1492 (s), 1456 (m), 1365 (s), 1307 (s), 1101 (m), 988 (s), 917 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 254 ([M]⁺, 20), 224 (15), 218 (11), 184 (26), 157 (10), 109 (7), 41 (100). Anal. Berechnet für C₁₂H₉Cl₂NO (254.11): C 56.72, H 3.57, N 5.51; Gefunden: C 56.64, H 3.65, N 5.29.



4-(Allyloxy)-7,8-dichlorquinolin (10f):

AAV5: Ausgehend von 4-Hydroxy-7,8-dichlorquinolin **4o** (1.00 g, 4.70 mmol), K₂CO₃ (1.25 g, 9.40 mmol), Allylbromid (0.63 g, 5.20 mmol) und DMF (20 mL) wurde **10f** als weißer Feststoff isoliert (901 mg, 75 %); mp 89 °C.

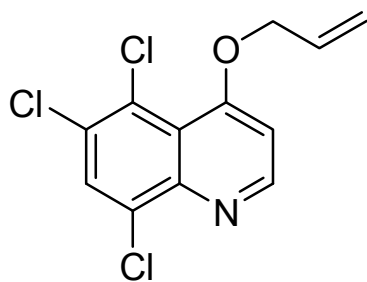
¹H NMR (300 MHz, (CDCl₃): $\delta = 4.79$ (ddd, 2H, $^3J = 5.3$ Hz, $^4J_{\text{cis}} = 1.5$ Hz, $^4J_{\text{trans}} = 1.5$ Hz, OCH₂), 5.42 (ddt, 1H, $^2J = 1.3$ Hz, $^3J_{\text{cis}} = 10.5$ Hz, $^4J_{\text{cis}} = 1.5$ Hz, CH=CH₂), 5.52 (ddt, 1H, $^2J = 1.3$ Hz, $^3J_{\text{trans}} = 17.3$ Hz, $^4J_{\text{trans}} = 1.5$ Hz, CH=CH₂), 6.13 (ddt, 1H, $^3J_{\text{cis}} = 10.5$ Hz, $^3J_{\text{trans}} = 17.3$ Hz, $^3J = 5.3$ Hz, CH=CH₂), 6.81 (d, 1H, $^3J = 5.3$ Hz, Heta), 7.55 (d, 1H, $^3J = 9.0$ Hz, Ar), 8.12 (d, 1H, $^3J = 9.0$ Hz, Ar), 8.88 (d, 1H, $^3J = 5.3$ Hz, Heta). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 69.7$ (CH₂), 102.0 (CH), 119.2 (CH₂), 121.0 (C), 121.4, 127.2 (CH), 131.3 (C), 131.4 (CH), 134.9 (C), 152.6 (CH), 161.8 (C). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 3432$ (br, w), 3093 (w), 3027 (w), 2925 (w), 1607 (m), 1584 (s), 1558 (s), 1493 (s), 1450 (m), 1409 (s), 1300 (s), 1102 (w), 987 (s), 847 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 254 ([M]⁺, 26), 224 (17), 218 (15), 184 (17), 157 (10), 109 (5), 41 (100). Anal. Berechnet für C₁₂H₉Cl₂NO (254.11): C 56.72, H 3.57, N 5.51; Gefunden: C 56.45, H 3.47, N 5.40



4-(Allyloxy)-5,8-dichlorochinolin (10g):

AAV5: Ausgehend von 4-Hydroxy-5,8-dichlorochinolin **4p** (1.00 g, 4.70 mmol), K₂CO₃ (1.25 g, 9.40 mmol), Allylbromid (0.63 g, 5.20 mmol) und DMF (20 mL) wurde **10g** als weißer Feststoff isoliert (738 mg, 62 %); mp 99 °C.

¹H NMR (300 MHz, (CDCl₃)): δ = 4.71 (ddd, 2H, ³J = 5.2 Hz, ⁴J_{cis} = 1.5 Hz, ⁴J_{trans} = 1.5 Hz, OCH₂), 5.38 (ddt, 1H, ²J = 1.4 Hz, ³J_{cis} = 10.6 Hz, ⁴J_{cis} = 1.5 Hz, CH=CH₂), 5.54 (ddt, 1H, ²J = 1.4 Hz, ³J_{trans} = 17.3 Hz, ⁴J_{trans} = 1.5 Hz, CH=CH₂), 6.13 (ddt, 1H, ³J_{cis} = 10.6 Hz, ³J_{trans} = 17.3 Hz, ³J = 5.2 Hz, CH=CH₂), 6.79 (d, 1H, ³J = 5.3 Hz, Hetar), 7.38 (d, 1H, ³J = 8.2 Hz, Ar), 7.63 (d, 1H, ³J = 8.2 Hz, Ar), 8.78 (d, 1H, ³J = 5.2 Hz, Hetar). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 70.1 (CH₂), 103.4 (CH), 118.9 (CH₂), 120.3, 128.3 (C), 128.4, 129.2, 131.4 (CH), 132.4, 146.8 (C), 151.9 (CH), 162.3 (C). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3433 (br, w), 3083 (w), 3029 (w), 2920 (w), 2865 (w), 1594 (m), 1585 (s), 1500 (s), 1459 (m), 1389 (s), 1353 (m), 1290 (s), 989 (br, s), 836 (br, m). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 254 ([M]⁺, 16), 253 (100), 224 (15), 184 (13), 149 (9), 114 (10), 88 (6). Anal. Berechnet für C₁₂H₉Cl₂NO (254.11): C 56.72, H 3.57, N 5.51; Gefunden: C 56.31, H 3.50, N 5.35.

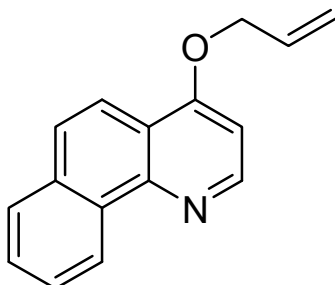


4-(Allyloxy)-5,6,8-trichlorochinolin (10h):

AAV5: Ausgehend von 4-Hydroxy-5,6,8-trichlorochinolin **4q** (1.17 g, 4.70 mmol), K₂CO₃ (1.25 g, 9.40 mmol), Allylbromid (0.63 g, 5.20 mmol) und DMF (20 mL) wurde **10h** als weißer Feststoff isoliert (822 mg, 61 %); mp 97 °C.

¹H NMR (300 MHz, (CDCl₃)): δ = 4.76 (ddd, 2H, ³J = 5.2 Hz, ⁴J_{cis} = 1.5 Hz, ⁴J_{trans} = 1.6 Hz, OCH₂), 5.41 (ddt, 1H, ²J = 1.3 Hz, ³J_{cis} = 10.6 Hz, ⁴J_{cis} = 1.5 Hz, CH=CH₂), 5.56 (ddt, 1H, ²J = 1.3 Hz, ³J_{trans} = 17.3 Hz, ⁴J_{trans} = 1.6 Hz, CH=CH₂), 6.12 (ddt, 1H, ³J_{cis} = 10.6 Hz, ³J_{trans} = 17.3 Hz, ³J = 5.2 Hz, CH=CH₂), 6.89 (d, 1H, ³J = 5.3 Hz, Hetar), 7.92 (s, 1H, Ar), 8.82 (d, 1H, ³J = 5.2 Hz, Hetar). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 70.4 (CH₂), 104.2 (CH), 119.1 (CH₂), 121.2, 126.3 (C), 130.7, 131.2 (CH), 131.7, 132.8, 145.6 (C), 151.9 (CH), 162.2 (C). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3441 (br, w), 3087 (w), 3033 (w), 2928 (w), 1584 (m), 1557 (s), 1487 (m), 1450 (w), 1386 (s), 1323 (s), 1298 (m), 986 (br, s), 852 (s). MS (EI, 70 eV): *m/z*

(%) = 289 ($[M]^+$, 34), 272 (100), 235 (9), 207 (22), 188 (7), 161 (6), 108 (6). Anal. Berechnet für $C_{12}H_8Cl_3NO$ (288.56): C 49.95, H 2.79, N 4.85; Gefunden: C 49.89, H 2.73, N 4.80.



4-(Allyloxy)-benzo[h]chinolin (10i):

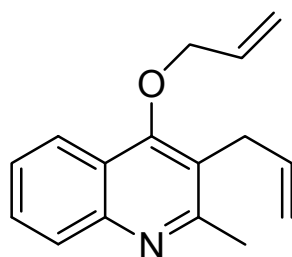
AAV5: Ausgehend von 4-Hydroxy-benzo[h]chinolin **4a** (1.00 g, 5.10 mmol), K_2CO_3 (1.42 g, 10.20 mmol), Allylbromid (0.68 g, 5.60 mmol) und DMF (20 mL) wurde **10i** als gelbes Öl isoliert (997 mg, 83 %).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.65 (ddd, 2H, 3J = 5.2 Hz, $^4J_{cis}$ = 1.4 Hz, $^4J_{trans}$ = 1.5 Hz, OCH_2), 5.33 (ddt, 1H, 2J = 1.4 Hz, $^3J_{cis}$ = 10.6 Hz, $^4J_{cis}$ = 1.4 Hz, $CH=CH_2$), 5.46 (ddt, 1H, 2J = 1.4 Hz, $^3J_{trans}$ = 17.3 Hz, $^4J_{trans}$ = 1.5 Hz, $CH=CH_2$), 6.12 (ddt, 1H, $^3J_{cis}$ = 10.6 Hz, $^3J_{trans}$ = 17.3 Hz, 3J = 5.2 Hz, $CH=CH_2$), 6.76 (d, 1H, 3J = 5.3 Hz, Heta), 7.62 (ddd, 1H, 3J = 7.0 Hz, 3J = 7.7 Hz, 4J = 0.8 Hz, Ar), 7.65 (ddd, 1H, 3J = 7.0 Hz, 3J = 8.5 Hz, 4J = 0.6 Hz, Ar), 7.73 (d, 1H, 3J = 9.0 Hz, Ar), 7.85 (dd, 1H, 3J = 7.7 Hz, 4J = 0.6 Hz, Ar), 8.10 (d, 1H, 3J = 9.0 Hz, Ar), 8.76 (d, 1H, 3J = 5.3 Hz, Heta), 9.26 (dd, 1H, 3J = 8.5 Hz, 4J = 0.8 Hz, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 69.1 (CH_2), 102.9 (CH), 118.4 (CH_2), 119.1, 124.8 (CH), 126.5 (C), 126.9, 127.8, 127.9, 128.1 (CH), 131.3 (C), 132.1 (CH), 133.8, 147.5 (C), 149.8 (CH), 161.1 (C). IR (neat, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3048 (m), 2991 (m), 2925 (br, m), 2864 (br, m), 1621 (m), 1587 (s), 1572 (s), 1444 (m), 1414 (s), 928 (br, m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 235 ($[M]^+$, 100), 220 (20), 206 (22), 194 (15), 166 (97), 139 (30). Anal. Berechnet für $C_{16}H_{13}NO$ (235.28): C 81.68, H 5.57, N 5.95; Gefunden: C 81.31, H 5.52, N 5.84.

4.2.3.2 Synthesen von 3-Allyl-4-(allyloxy)-Chinolinen :

AAV6: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen **12a-j**):

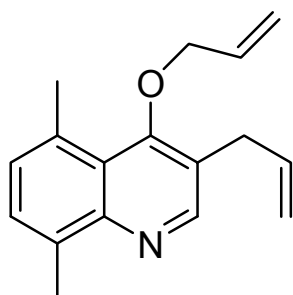
Das 4-(Allyloxy)-chinolon **10a-i**) (1.0 Äquiv.) wird in einem ACE Druckrohr ohne Lösemittel für 1h auf 200 ° erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man Kaliumcarbonat (2.0 Äquiv.), DMF (5.0 mL/mmol) und Allylbromid (1.1 Äquiv.) hinzu. Die Reaktionsmischung erhitzt man 4h auf 90 °C. Nach dem erneuten Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Wasser aufgearbeitet und mit Diethylether (3x) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel abrotiert. Das Rohprodukt reinigt man mittels Säulechromatographie (Kieselgel, Heptan/Ethylacetat 5:1).



3-Allyl-4-(allyloxy)-2-methylchinolin (12a**):**

AAV6: Ausgehend von 4-(Allyloxy)-2-methylchinolin **10a** (200 mg, 1.00 mmol), K₂CO₃ (256 mg, 2.00 mmol), Allylbromid (133 mg, 1.10 mmol) und DMF (5 mL) wurde **12a** als farbloses, viskoses Öl isoliert (131 mg, 55 %).

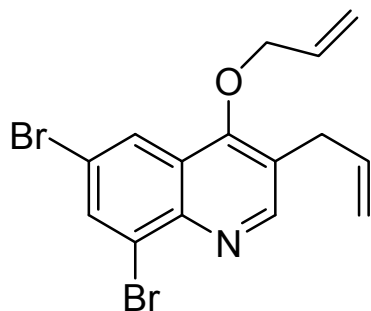
¹H NMR (300 MHz, (CDCl₃): δ = 2.70 (s, 3H, CH₃), 3.61 (ddd, 2H, ³J = 6.2 Hz, ⁴J_{cis} = 1.6 Hz, ⁴J_{trans} = 1.6 Hz, CCH₂), 4.55 (ddd, 2H, ³J = 5.2 Hz, ⁴J_{cis} = 1.6 Hz, ⁴J_{trans} = 1.6 Hz, OCH₂), 4.91 (ddd, 1H, ²J = 1.5 Hz, ³J_{trans} = 17.1 Hz, ⁴J_{trans} = 1.6 Hz, CH=CH₂), 5.09 (ddd, 1H, ²J = 1.5 Hz, ³J_{cis} = 10.2 Hz, ⁴J_{cis} = 1.6 Hz, CH=CH₂), 5.33 (ddd, 1H, ²J = 1.4 Hz, ³J_{cis} = 10.4 Hz, ⁴J_{cis} = 1.6 Hz, CH=CH₂), 5.50 (ddd, ²J = 1.4 Hz, ³J_{trans} = 17.1 Hz, ⁴J_{trans} = 1.6 Hz, CH=CH₂), 5.96-6.21 (m, 2H, 2x CH=CH₂), 7.47 (m, 1H, Ar), 7.64 (m, 1H, Ar), 8.01 (m, 2H, Ar). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 23.6 (CH₃), 30.5, 75.8, 116.0, 117.9 (CH₂), 122.0 (CH), 122.7, 123.2 (C), 125.6, 128.7, 129.1, 133.2, 135.6 (CH), 148.3, 160.3, 160.8 (C). IR (neat, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3386 (br, w), 3077 (m), 3005 (w), 2979 (m), 2923 (m), 2870 (br, m), 1637 (m), 1592 (s), 1492 (s), 1344 (br, s), 1007 (m), 918 (br, m), 767 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 239 ([M]⁺, 45), 198 (100), 183 (40), 170 (23), 154 (19), 128 (28), 77 (32). HRMS (EI): Berechnet für C₁₆H₁₇NO ([M]⁺) 239.13047, Gefunden 223.13029.



3-Allyl-4-(allyloxy)-5,8-dimethylquinolin (**12b**):

AAV6: Ausgehend von 4-(Allyloxy)-4,5-dimethylquinolin **10b** (150 mg, 0.70 mmol), K₂CO₃ (179 mg, 1.40 mmol), Allylbromid (93 mg, 0.77 mmol) und DMF (5 mL) wurde **12b** als gelbes, viskoses Öl isoliert (113 mg, 64 %).

¹H NMR (300 MHz, (CDCl₃): δ = 2.74 (s, 3H, CH₃), 2.81 (s, 3H, CH₃), 3.57 (ddd, 2H, ³J = 6.2 Hz, ⁴J_{cis} = 1.6 Hz, ⁴J_{trans} = 1.6 Hz, CCH₂), 4.37 (ddd, 2H, ³J = 5.2 Hz, ⁴J_{cis} = 1.6 Hz, ⁴J_{trans} = 1.6 Hz, OCH₂), 5.10 (ddd, 1H, ²J = 1.5 Hz, ³J_{trans} = 17.1 Hz, ⁴J_{trans} = 1.6 Hz, CH=CH₂), 5.16 (ddd, 1H, ²J = 1.5 Hz, ³J_{cis} = 10.2 Hz, ⁴J_{cis} = 1.6 Hz, CH=CH₂), 5.32 (ddd, 1H, ²J = 1.4 Hz, ³J_{cis} = 10.4 Hz, ⁴J_{cis} = 1.6 Hz, CH=CH₂), 5.48 (ddd, ²J = 1.4 Hz, ³J_{trans} = 17.1 Hz, ⁴J_{trans} = 1.6 Hz, CH=CH₂), 5.98-6.18 (m, 2H, 2x CH=CH₂), 7.17 (d, 1H, ³J = 7.2 Hz, Ar), 7.37 (d, 1H, ³J = 7.2 Hz, Ar), 8.76 (s, 1H, Hetar). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 18.8, 23.2 (CH₃), 31.6, 75.7, 116.7, 117.7 (CH₂), 123.6, 124.1 (C), 128.9, 129.0 (CH), 131.6 (C), 132.9 (CH), 135.0 (C), 136.4 (CH), 149.4 (C), 152.0 (CH), 161.6 (C). IR (neat, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3080 (w), 3011 (w), 2962 (br, w), 2917 (br, m), 1639 (m), 1581 (m), 1497 (s), 1401 (s), 991 (s), 919 (br, m). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 253 ([M]⁺, 46), 238 (10), 212 (100), 197 (12), 184 (13), 168 (10), 103 (8), 77 (12). Anal. Calcd for C₁₇H₁₉NO (253.34): C 80.60, H 7.56, N 5.53; found: C 80.72, H 7.42, N 5.35.

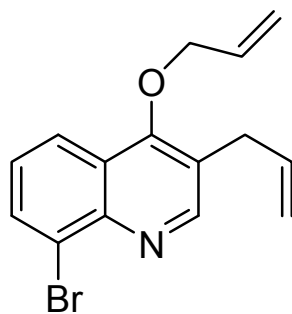


3-Allyl-4-(allyloxy)-6,8-dibromquinolin (**12c**):

AAV6: Ausgehend von 4-(Allyloxy)-6,8-dibromquinolin **10c** (59 mg, 0.48 mmol), K₂CO₃ (122 mg, 0.88 mmol), Allylbromid (93 mg, 0.77 mmol) und DMF (5 mL) wurde **12c** als farbloser Feststoff isoliert (117 mg, 70 %); mp 65 °C.

¹H NMR (300 MHz, (CDCl₃): δ = 3.60 (d, 2H, ³J = 6.2 Hz, CCH₂), 4.78 (d, 2H, ³J = 5.6 Hz, OCH₂), 5.09 (dd, 1H, ²J = 1.5 Hz, ³J_{trans} = 17.0 Hz, CH=CH₂), 5.17 (dd, 1H, ²J = 1.5 Hz, ³J_{cis} = 10.1 Hz, CH=CH₂), 5.36 (dd, 1H, ²J = 1.4 Hz, ³J_{cis} = 10.4 Hz, CH=CH₂), 5.48 (dd, ²J = 1.4 Hz, ³J_{trans} = 17.1 Hz, CH=CH₂), 5.95-6.20 (m, 2H, 2x CH=CH₂), 8.10 (d, 1H, ⁴J = 2.1 Hz, Ar), 8.20 (d, 1H, ⁴J = 2.1 Hz, Ar), 8.86 (s, 1H, Hetar). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 31.8, 76.1, 117.3, 118.9 (CH₂), 120.0 (C), 124.4 (CH), 125.3, 125.9, 126.2 (C),

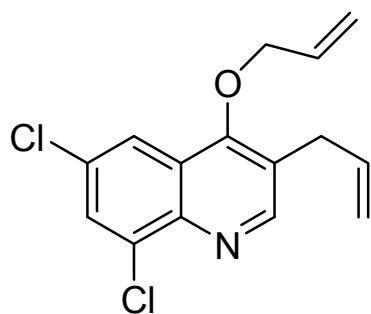
132.5, 135.3, 135.6 (CH); 144.8 (C), 154.9 (CH), 159.3 (C). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3068 (w), 2966 (w), 1585 (m), 1475 (m), 1463 (m), 1343 (s), 1271 (m), 977 (s), 910 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 383 ($[\text{M}]^+$, 58), 368 (18), 342 (100), 328 (34), 261 (67), 154 (57), 127 (31). Anal. Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{NO}$ (383.08): C 47.03, H 3.42, N 3.66; found: C 47.39, H 3.47, N 3.46.



3-Allyl-4-(allyloxy)-8-bromchinolin (12d):

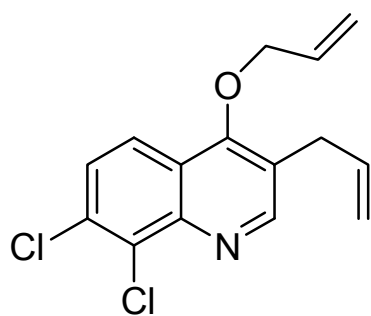
AAV6: Ausgehend von 4-(Allyloxy)-8-bromchinolin **10d** (200 mg, 0.76 mmol), K_2CO_3 (210 mg, 1.52 mmol), Allylbromid (101 mg, 0.84 mmol) und DMF (5 mL) wurde 12d als farbloses, viskoses Öl isoliert (160 mg, 69 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.64 (ddd, 2H, 3J = 6.2 Hz, $^4J_{\text{cis}}$ = 1.6 Hz, $^4J_{\text{trans}}$ = 1.6 Hz, CCH_2), 4.62 (ddd, 2H, 3J = 5.6 Hz, $^4J_{\text{cis}}$ = 1.4 Hz, $^4J_{\text{trans}}$ = 1.4 Hz, OCH_2), 5.12 (ddd, 1H, 2J = 1.5 Hz, $^3J_{\text{trans}}$ = 17.1 Hz, $^4J_{\text{trans}}$ = 1.6 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.16 (ddd, 1H, 2J = 1.5 Hz, $^3J_{\text{cis}}$ = 10.2 Hz, $^4J_{\text{cis}}$ = 1.6 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.50 (ddd, 1H, 2J = 1.3 Hz, $^3J_{\text{cis}}$ = 10.4 Hz, $^4J_{\text{cis}}$ = 1.4 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.48 (ddd, 2J = 1.3 Hz, $^3J_{\text{trans}}$ = 17.1 Hz, $^4J_{\text{trans}}$ = 1.4 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.99-6.24 (m, 2H, 2x $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.41 (m, 1H, Ar), 8.02-8.11 (m, 2H, Ar), 8.91 (s, 1H, Hetar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 31.7, 76.0, 117.0, 118.5 (CH_2), 122.1 (CH), 124.5, 124.8, 125.5 (C), 126.8, 132.8, 132.9, 135.7 (CH), 146.0 (C), 154.7 (CH), 160.2 (C). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3428 (br, w), 3085 (w), 2970 (w), 2925 (w), 1638 (w), 1596 (m), 1482 (s), 1385 (s), 1361 (s), 1230 (m), 1016 (w), 973 (br, s), 923 (br, m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 304 ($[\text{M}]^+$, 8), 288 (32), 262 (77), 208 (16), 183 (100), 154 (34), 127 (15), 102 (7). Anal. Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{BrNO}$ (304.18): C 59.23, H 4.64, N 4.60; found: C 59.50, H 4.70, N 4.43.

**3-Allyl-4-(allyloxy)-6,8-dichlorquinolin (12e):**

AAV6: Ausgehend von 4-(Allyloxy)-6,8-dichlorquinolin **10e** (150 mg, 0.52 mmol), K₂CO₃ (144 mg, 1.04 mmol), Allylbromid (69 mg, 0.57 mmol) und DMF (5 mL) wurde **12e** als farbloses, viskoses Öl isoliert (116 mg, 76 %).

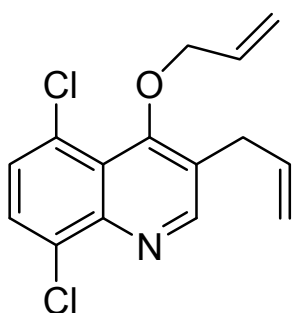
¹H NMR (300 MHz, (CDCl₃): δ = 3.60 (ddd, 2H, ³J = 6.2 Hz, ⁴J_{cis} = 1.6 Hz, ⁴J_{trans} = 1.6 Hz, CCH₂), 4.58 (ddd, 2H, ³J = 5.6 Hz, ⁴J_{cis} = 1.4 Hz, ⁴J_{trans} = 1.4 Hz, OCH₂), 5.09 (ddd, 1H, ²J = 1.5 Hz, ³J_{trans} = 17.1 Hz, ⁴J_{trans} = 1.6 Hz, CH=CH₂), 5.17 (ddd, 1H, ²J = 1.5 Hz, ³J_{cis} = 10.2 Hz, ⁴J_{cis} = 1.6 Hz, CH=CH₂), 5.36 (ddd, 1H, ²J = 1.3 Hz, ³J_{cis} = 10.4 Hz, ⁴J_{cis} = 1.4 Hz, CH=CH₂), 5.48 (ddd, ²J = 1.3 Hz, ³J_{trans} = 17.1 Hz, ⁴J_{trans} = 1.4 Hz, CH=CH₂), 5.95-6.20 (m, 2H, 2x CH=CH₂), 7.56 (d, 1H, ⁴J = 2.3 Hz, Ar), 7.97 (d, 1H, ⁴J = 2.3 Hz, Ar), 8.83 (s, 1H, H_{et}ar). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 31.8, 76.0, 117.3, 118.9 (CH₂), 120.4 (CH), 125.4, 125.9 (C), 129.9 (CH), 131.8 (C), 132.5 (CH), 134.8 (C), 135.3 (CH), 143.8 (C), 154.6 (CH), 159.5 (C). IR (neat, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3082 (w), 3009 (br, w), 2981 (w), 2926 (br, w), 2869 (br, w), 1639 (w), 1591 (m), 1476 (s), 1438 (br, m), 1342 (s), 1265 (m), 1149 (m), 979 (br, s), 923 (br, m). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 294 ([M]⁺, 8), 278 (35), 252 (100), 217 (31), 188 (10), 154 (12), 126 (6). Anal. Calcd for C₁₅H₁₃Cl₂NO (294.18): C 61.24, H 4.45, N 4.76; found: C 60.76, H 4.55, N 4.58.

**3-Allyl-4-(allyloxy)-7,8-dichlorquinolin (12f):**

AAV6: Ausgehend von 4-(Allyloxy)-7,8-dichlorquinolin **10f** (200 mg, 0.79 mmol), K₂CO₃ (218 mg, 1.58 mmol), Allylbromid (105 mg, 0.87 mmol) und DMF (5 mL) wurde **12f** als farbloses, viskoses Öl isoliert (163 mg, 70 %).

¹H NMR (300 MHz, (CDCl₃): δ = 3.59 (ddd, 2H, ³J = 6.2 Hz, ⁴J_{cis} = 1.6 Hz, ⁴J_{trans} = 1.6 Hz, CCH₂), 4.58 (ddd, 2H, ³J = 5.6 Hz, ⁴J_{cis} = 1.6 Hz, ⁴J_{trans} = 1.6 Hz, OCH₂), 5.08 (ddd, 1H, ²J = 1.5 Hz, ³J_{trans} = 17.1 Hz, ⁴J_{trans} = 1.6 Hz, CH=CH₂), 5.17 (ddd, 1H, ²J = 1.5 Hz, ³J_{cis} = 10.2 Hz, ⁴J_{cis} = 1.6 Hz, CH=CH₂), 5.33 (ddd, 1H, ²J = 1.5 Hz, ³J_{cis} = 10.4 Hz, ⁴J_{cis} = 1.6 Hz, CH=CH₂), 5.45 (ddd, ²J = 1.5 Hz, ³J_{trans} = 17.1 Hz, ⁴J_{trans} = 1.6 Hz, CH=CH₂), 5.96-6.19 (m, 2H, 2x CH=CH₂), 7.56 (d, 1H, ³J = 9.0 Hz, Ar), 7.94 (d, 1H, ³J = 9.0 Hz, Ar),

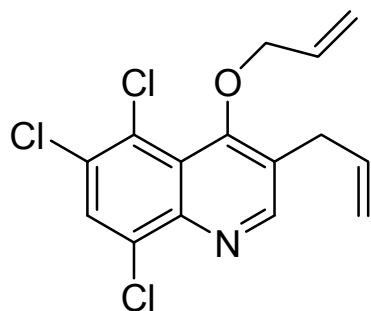
8.87 (s, 1H, H_{et}ar). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 31.7, 76.1, 117.2, 118.8 (CH₂), 121.4 (CH), 123.8, 124.6 (C), 127.8 (CH), 131.6 (C), 132.6 (CH), 133.9 (C), 135.5 (CH), 146.1 (C), 155.3 (CH), 160.4 (C). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3239 (br, m), 3081 (m), 3014 (m), 2980 (m), 2928 (br, m), 1723 (br, m), 1603 (br, s), 1552 (s), 1476 (s), 1389 (s), 1285 (m), 979 (br, s), 925 (s). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 294 ([M]⁺, 6), 293 (23), 278 (22), 252 (100), 217 (27), 188 (9), 154 (10), 109 (6). HRMS (EI): calcd for C₁₅H₁₃Cl₂NO ([M]⁺) 293.03687, found 293.03676.



3-Allyl-4-(allyloxy)-5,8-dichlorochinolin (**12g**):

AAV6: Ausgehend von 4-(Allyloxy)-5,8-dichlorochinolin **10g** (145 mg, 0.57 mmol), K₂CO₃ (157 mg, 1.14 mmol), Allylbromid (76 mg, 0.63 mmol) und DMF (5 mL) wurde **12g** als farbloses, viskoses Öl isoliert (92 mg, 55 %).

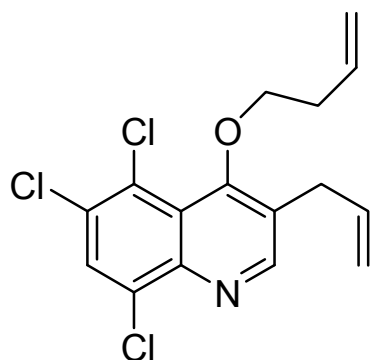
¹H NMR (300 MHz, (CDCl₃): δ = 3.61 (ddd, 2H, ³*J* = 6.3 Hz, ⁴*J*_{cis} = 1.6 Hz, ⁴*J*_{trans} = 1.6 Hz, CCH₂), 4.48 (ddd, 2H, ³*J* = 5.5 Hz, ⁴*J*_{cis} = 1.4 Hz, ⁴*J*_{trans} = 1.4 Hz, OCH₂), 5.10 (ddd, 1H, ²*J* = 1.5 Hz, ³*J*_{trans} = 17.1 Hz, ⁴*J*_{trans} = 1.6 Hz, CH=CH₂), 5.17 (ddd, 1H, ²*J* = 1.5 Hz, ³*J*_{cis} = 10.2 Hz, ⁴*J*_{cis} = 1.6 Hz, CH=CH₂), 5.33 (ddd, 1H, ²*J* = 1.5 Hz, ³*J*_{cis} = 10.4 Hz, ⁴*J*_{cis} = 1.4 Hz, CH=CH₂), 5.47 (ddd, ²*J* = 1.5 Hz, ³*J*_{trans} = 17.1 Hz, ⁴*J*_{trans} = 1.4 Hz, CH=CH₂), 5.96-6.22 (m, 2H, 2x CH=CH₂), 7.49 (d, 1H, ³*J* = 8.2 Hz, Ar), 7.69 (d, 1H, ³*J* = 8.2 Hz, Ar), 8.91 (s, 1H, H_{et}ar). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 31.6, 76.7, 117.4, 118.6 (CH₂), 123.3, 127.1, 127.3 (C), 128.7, 129.1, 132.6 (CH), 133.2 (C), 135.5 (CH), 146.3 (C), 154.7 (CH), 160.1 (C). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3442 (br, m), 3083 (w), 3034 (w), 2979 (w), 2926 (w), 1638 (m), 1592 (m), 1485 (m), 1399 (m), 1340 (s), 1283 (m), 1003 (s), 979 (s), 932 (s). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 294 ([M]⁺, 10), 278 (12), 252 (100), 238 (16), 226 (30), 217 (25), 188 (16), 154 (18), 126 (11), 109 (10). HRMS (EI): calcd for C₁₅H₁₃Cl₂NO ([M]⁺) 293.03687, found 293.03683.



3-Allyl-4-(allyloxy)-5,6,8-trichlorochinoline (12h):

AAV6: Ausgehend von 4-(Allyloxy)-5,6,8-trichlorochinolin **10h** (150 mg, 0.52 mmol), K₂CO₃ (144 mg, 1.04 mmol), Allylbromid (69 mg, 0.57 mmol) und DMF (5 mL) wurde **12h** als farbloses, viskoses Öl isoliert (121 mg, 71 %).

¹H NMR (300 MHz, (CDCl₃): δ = 3.61 (ddd, 2H, ³J = 6.2 Hz, ⁴J_{cis} = 1.6 Hz, ⁴J_{trans} = 1.6 Hz, CCH₂), 4.46 (ddd, 2H, ³J = 5.6 Hz, ⁴J_{cis} = 1.4 Hz, ⁴J_{trans} = 1.4 Hz, OCH₂), 5.13 (ddd, 1H, ²J = 1.5 Hz, ³J_{trans} = 17.1 Hz, ⁴J_{trans} = 1.6 Hz, CH=CH₂), 5.18 (ddd, 1H, ²J = 1.5 Hz, ³J_{cis} = 10.2 Hz, ⁴J_{cis} = 1.6 Hz, CH=CH₂), 5.34 (ddd, 1H, ²J = 1.3 Hz, ³J_{cis} = 10.4 Hz, ⁴J_{cis} = 1.4 Hz, CH=CH₂), 5.48 (ddd, ²J = 1.3 Hz, ³J_{trans} = 17.1 Hz, ⁴J_{trans} = 1.4 Hz, CH=CH₂), 5.95-6.21 (m, 2H, 2x CH=CH₂), 7.91 (s, 1H, Ar), 8.89 (s, 1H, Heta). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 31.7, 77.1, 117.6, 118.7 (CH₂), 124.0, 125.0, 128.2 (C), 130.0, 132.4 (CH), 132.6, 133.4 (C), 135.3 (CH), 144.9 (C), 154.6 (CH), 159.8 (C). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3441 (br, m), 3082 (w), 2980 (w), 2898 (w), 2862 (w), 1638 (m), 1577 (m), 1480 (m), 1327 (m), 1292 (m), 1011 (w), 980 (s), 921 (m). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 329 ([M]⁺, 43), 312 (12), 286 (100), 273 (19), 260 (34), 251 (30), 223 (14), 188 (15), 143 (6), 108 (6). Anal. Calcd for C₁₅H₁₂Cl₃NO (328.62): C 54.82, H 3.68, N 4.26; found: C 54.91, H 3.78, N 3.98.

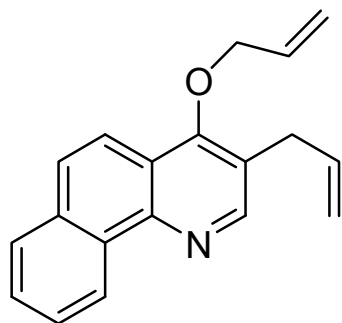


3-Allyl-4-(but-3-enyloxy)-5,6,8-trichlorochinolin (12i):

AAV6: Ausgehend von 4-(Allyloxy)-5,6,8-trichlorochinolin **10h** (150 mg, 0.52 mmol), K₂CO₃ (144 mg, 1.04 mmol), 4-Brom-1buten (76 mg, 0.57 mmol) und DMF (5 mL) wurde **12i** als farbloses, viskoses Öl isoliert (75 mg, 42 %).

¹H NMR (300 MHz, (CDCl₃): δ = 2.68 (dt, 2H, ³J = 5.1 Hz, ³J_{cis} = 5.1 Hz, ⁴J_{trans} = 1.4 Hz, CH₂), 3.61 (dt, 2H, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, CCH₂), 3.95 (t, 2H, ³J = 5.1 Hz, OCH₂), 5.05-5.24 (m, 4H, 2 x CH=CH₂), 5.89-6.20 (m, 2H, 2 x CH=CH₂), 7.90 (s, 1H, Ar), 8.88 (s, 1H, Heta). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 31.6, 34.3, 77.3, 117.6, 117.7 (CH₂), 124.0, 124.9, 128.1 (C), 130.0 (CH), 132.5, 133.5 (C), 133.8, 135.3 (CH), 144.9

(C), 154.6 (CH), 160.1 (C). IR (neat, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3085 (m), 2929 (m), 2856 (m), 1728 (br, w), 1640 (m), 1580 (m), 1541 (s), 1482 (s), 1294 (s), 1269 (s), 986 (br, s), 917 (br, m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 243 ($[\text{M}]^+$, 15), 326 (5), 287 (18), 272 (10), 234 (3), 55 (100). HRMS (EI): calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{NO}$ ($[\text{M}]^+$) 341.01355, found 341.01351.



3-Allyl-4-(allyloxy)-benzo[h]chinolin (**12j**):

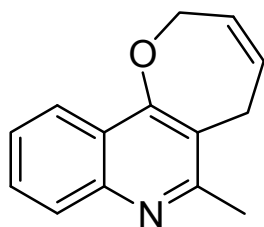
AAV6: Ausgehend von 4-(Allyloxy)-benzo[h]chinolin **10j** (200 mg, 0.85 mmol), K_2CO_3 (235 mg, 1.70 mmol), Allylbromid (113 mg, 0.94 mmol) und DMF (5 mL) wurde **12j** als farbloses, viskoses Öl isoliert (127 mg, 54 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.62 (ddd, 2H, 3J = 6.2 Hz, $^4J_{\text{cis}}$ = 1.6 Hz, $^4J_{\text{trans}}$ = 1.6 Hz, CCH_2), 4.58 (ddd, 2H, 3J = 5.6 Hz, $^4J_{\text{cis}}$ = 1.4 Hz, $^4J_{\text{trans}}$ = 1.4 Hz, OCH_2), 5.08 (ddd, 1H, 2J = 1.5 Hz, $^3J_{\text{trans}}$ = 17.1 Hz, $^4J_{\text{trans}}$ = 1.6 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.15 (ddd, 1H, 2J = 1.5 Hz, $^3J_{\text{cis}}$ = 10.2 Hz, $^4J_{\text{cis}}$ = 1.6 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.32 (ddd, 1H, 2J = 1.3 Hz, $^3J_{\text{cis}}$ = 10.4 Hz, $^4J_{\text{cis}}$ = 1.4 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.48 (ddd, 2J = 1.3 Hz, $^3J_{\text{trans}}$ = 17.1 Hz, $^4J_{\text{trans}}$ = 1.4 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.00-6.23 (m, 2H, 2x $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.63-7.97 (m, 5H, Ar), 8.82 (s, 1H, Hetar), 9.23-9.26 (m, 1H, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 31.9, 75.8, 116.7, 118.3 (CH_2), 119.5 (CH), 121.5 (C), 124.4 (CH), 125.2 (C), 127.2, 127.6, 127.8, 128.1 (CH), 131.6 (C), 133.1 (CH), 133.3 (C), 136.3 (CH), 147.3 (C), 151.9 (CH), 160.3 (C). IR (neat, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3079 (m), 3060 (m), 3017 (m), 2977 (m), 2923 (br, m), 2871 (br, m), 1638 (m), 1590 (m), 1449 (s), 1410 (s), 989 (br, s), 921 (br, m), 762 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 275 ($[\text{M}]^+$, 64), 260 (22), 234 (100), 219 (13), 204 (29), 191 (12), 178 (23), 167 (8), 152 (13), 127 (17). HRMS (EI): calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}$ ($[\text{M}]^+$) 275.13047, found 275.13019.

4.2.3.3 Synthesen von 2,5-Dihydrooxepino[3,2-*c*]chinolinen:

AAV7: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen **14a-j**):

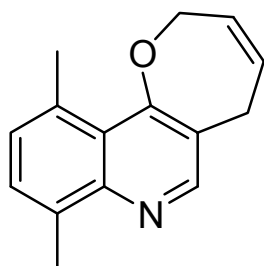
Zu einer entgasten Lösung aus dem 3-Allyl-4-(allyloxy)-chinolin **12a-j**) (1.0 Äquiv.) und Dichlormethan (15 mL/mmol) gibt man den Grubbs I Katalysator **13** (5 mol-%) und rührt für 8h nach. Anschließend entfernt man das Lösemittel bei vermindertem Druck und reinigt den Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Heptan/Ethylacetat 3:1).



6-Methyl-2,5-dihydrooxepino[3,2-*c*]chinolin (14a):

AAV7: Ausgehend von 3-Allyl-4-(allyloxy)-2-methylchinolin **12a** (200 mg, 1.00 mmol), CH₂Cl₂ (5 mL) und Grubbs I Katalysator (12 mg, 5 mol-%) wurde **14a** als gelbliches, viskoses Öl isoliert (51 mg, 83 %).

¹H NMR (300 MHz, (CDCl₃): δ = 2.71 (s, 3H, CH₃), 3.68 (dd, 2H, ³*J* = 4.8 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, CH₂), 4.78 (m, 2H, ³*J* = 5.3 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, OCH₂), 5.61 (dt, 1H, ³*J*_{H,H} = 11.4 Hz, ³*J*_{H,CH2} = 5.3 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, CH), 5.95 (dt, ³*J*_{H,H} = 11.4 Hz, ³*J*_{H,CH2} = 4.8 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, CH), 7.39-7.58 (m, 2H, Ar), 7.70-7.79 (m, 2H, Ar). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 24.7 (CH₃), 28.0, 70.9 (CH₂), 122.8 (CH), 123.9, 125.7 (C), 127.2, 128.0, 128.2, 128.4, 129.0, 131.7 (CH), 148.3, 159.8, 162.9 (C). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 211 ([M]⁺, 83), 196 (100), 183 (11), 167 (16), 141 (8), 115 (11), 77 (9). HRMS (EI): Berechnet für C₁₄H₁₃NO ([M]⁺) 211.09917, Gefunden 211.09899.

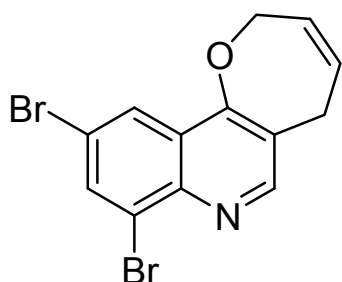


8,11-Dimethyl-2,5-dihydrooxepino[3,2-*c*]chinolin (14b):

AAV7: Ausgehend von 3-Allyl-4-(allyloxy)-4,5-dimethylchinolin **12b** (70 mg, 0.27 mmol), CH₂Cl₂ (5 mL) und Grubbs I Katalysator (11 mg, 5 mol-%) wurde **14b** als gelbliches, viskoses Öl isoliert (50 mg, 80 %).

¹H NMR (300 MHz, (CDCl₃): δ = 2.72 (s, 3H, CH₃), 2.82 (s, 3H, CH₃), 3.63 (dd, 2H, ³*J* = 5.2 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, CH₂), 4.78 (m, 2H, ³*J* = 5.3 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, OCH₂), 5.61 (dt, 1H, ³*J*_{H,H} = 11.4 Hz, ³*J*_{H,CH2} = 5.3 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, CH), 5.95 (dt, ³*J*_{H,H} = 11.4 Hz,

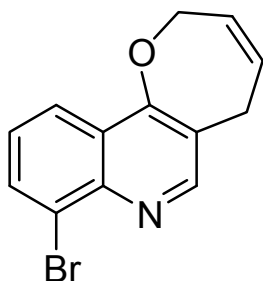
$^3J_{\text{H,CH}_2} = 5.2 \text{ Hz}$, $^4J = 2.3 \text{ Hz}$, CH), 7.12 (d, 1H, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$, Ar), 7.34 (d, 1H, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$, Ar), 8.64 (s, 1H, Heta). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.6$, 23.7 (CH_3), 29.3, 69.4 (CH_2), 118.5, 122.9 (C), 126.6, 126.8, 129.9, 130.0 (CH), 130.1, 132.9, 149.7 (C), 150.1 (CH), 163.4 (C). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 225 ($[\text{M}]^+$, 75), 210 (100), 196 (10), 180 (6), 167 (6), 154 (3), 115 (5), 77 (7). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$ ($[\text{M}]^+$) 225.11482, Gefunden 2.11479.



8,10-Dibrom-2,5-dihydrooxepino[3,2-c]chinolin (**14c**):

AAV7: Ausgehend von 3-Allyl-4-(allyloxy)-6,8-dibromchinolin **12c** (50 mg, 0.13 mmol), CH_2Cl_2 (5 mL) und Grubbs I Katalysator (5 mg, 5 mol-%) wurde **14c** als weißen Feststoff isoliert (44 mg, 95 %); mp 142-143 °C.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.72$ (m, 2H, $^3J = 5.6 \text{ Hz}$, $^4J = 1.3 \text{ Hz}$, CH_2), 4.90 (m, 2H, $^3J = 5.0 \text{ Hz}$, $^4J = 1.3 \text{ Hz}$, OCH_2), 5.91 (dt, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 10.7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,CH}_2} = 5.0 \text{ Hz}$, $^4J = 1.3 \text{ Hz}$, CH), 6.21 (dt, $^3J_{\text{H,H}} = 10.7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,CH}_2} = 5.6 \text{ Hz}$, $^4J = 1.3 \text{ Hz}$, CH), 8.07 (d, 1H, $^4J = 2.2 \text{ Hz}$, Ar), 8.90 (d, 1H, $^4J = 2.2 \text{ Hz}$, Ar), 8.64 (s, 1H, Heta). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.3$, 68.1 (CH_2), 119.4, 121.0 (C), 124.2 (CH), 125.0, 122.3 (C), 126.9, 130.7, 135.5 (CH); 144.6 (C), 153.8 (CH), 159.9 (C). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3097$ (w), 2995 (w), 2897 (w), 1581 (s), 1474 (s), 1441 (m), 1316 (s), 1263 (m), 970 (s), 948 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 355 ($[\text{M}]^+$, 91), 340 (100), 275 (24), 259 (9), 167 (18), 139 (13), 83 (14). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Br}_2\text{NO}$ ($[\text{M}]^+$) 352.90454, Gefunden 352.9037.

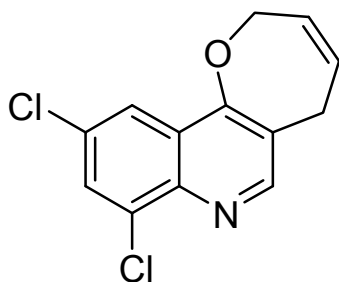


8-Brom-2,5-dihydrooxepino[3,2-c]chinolin (**14d**):

AAV7: Ausgehend von 3-Allyl-4-(allyloxy)-8-bromchinolin **12d** (70 mg, 0.23 mmol), CH_2Cl_2 (5 mL) und Grubbs I Katalysator (9 mg, 5 mol-%) wurde **14d** als weißen Feststoff isoliert (58 mg, 91 %); mp 75 °C.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.72$ (dd, 2H, $^3J = 5.6 \text{ Hz}$, $^4J = 1.4 \text{ Hz}$, CH_2), 4.88 (m, 2H, $^3J = 4.9 \text{ Hz}$, $^4J = 1.3 \text{ Hz}$, OCH_2), 5.87 (dt, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 10.7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,CH}_2} = 4.9 \text{ Hz}$, $^4J = 1.4 \text{ Hz}$, CH), 6.18 (dt, $^3J_{\text{H,H}} = 10.7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,CH}_2} = 5.6 \text{ Hz}$, $^4J = 1.3 \text{ Hz}$, CH), 7.33 (dd, 1H, $^3J = 7.4 \text{ Hz}$, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, Ar), 7.97 (dd, 1H, $^3J = 7.4 \text{ Hz}$, $^4J = 1.4 \text{ Hz}$, Ar), 8.15 (dd, 1H, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, $^4J = 1.4 \text{ Hz}$, Ar), 8.67 (s, 1H, Heta). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.3$, 68.2 (CH_2), 120.8

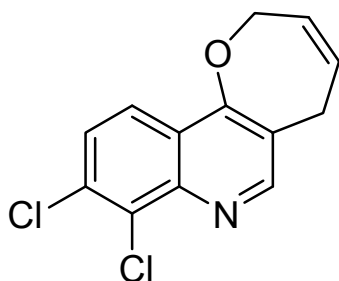
(C), 121.7 (CH), 124.2, 124.5 (C), 126.4, 127.0, 130.3, 132.9 (CH), 145.8 (C), 153.4 (CH), 160.9 (C). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3436 (br, s), 3048 (w), 2978 (w), 2884 (w), 1591 (m), 1555 (w), 1480 (s), 1400 (s), 1326 (m), 1325 (m), 1235 (m), 1021 (m), 981 (m), 763 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 276 ($[\text{M}]^+$, 76), 275 (100), 260 (91), 195 (44), 167 (43), 139 (17), 75 (27). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{BrNO}$ ($[\text{M}]^+$) 274.99269, Gefunden 274.99302.



8,10-Dichlor-2,5-dihydrooxepino[3,2-c]chinolin (14e):

AAV7: Ausgehend von 3-Allyl-4-(allyloxy)-6,8-dichlorchinolin **12e** (70 mg, 0.24 mmol), CH_2Cl_2 (5 mL) und Grubbs I Katalysator (10 mg, 5 mol-%) wurde **14e** als weißen Feststoff isoliert (57 mg, 90 %); mp 81 °C.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.72 (dd, 2H, 3J = 5.6 Hz, 4J = 1.3 Hz, CH_2), 4.90 (m, 2H, 3J = 5.0 Hz, 4J = 1.3 Hz, OCH_2), 5.91 (dt, 1H, $^3J_{\text{H,H}}$ = 10.7 Hz, $^3J_{\text{H,CH}_2}$ = 5.0 Hz, 4J = 1.3 Hz, CH), 6.21 (dt, $^3J_{\text{H,H}}$ = 10.7 Hz, $^3J_{\text{H,CH}_2}$ = 5.6 Hz, 4J = 1.3 Hz, CH), 7.72 (d, 1H, 4J = 2.3 Hz, Ar), 8.05 (d, 1H, 4J = 2.3 Hz, Ar), 8.62 (s, 1H, Heta). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 29.2, 68.0 (CH_2), 120.1 (CH), 121.1, 124.7 (C), 126.9, 129.8, 130.7 (CH), 131.3, 134.2, 143.5 (C), 153.4 (CH), 160.1 (C). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3424 (br, w), 3083 (w), 3032 (w), 1633 (br, w), 1587 (s), 1558 (w), 1480 (s), 1442 (m), 1325 (s), 1262 (m), 990 (s), 816 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 266 ($[\text{M}]^+$, 53), 250 (100), 238 (8), 229 (22), 201 (12), 167 (9), 84 (13), 69 (16). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}$ ($[\text{M}]^+$) 265.00557, Gefunden 265.00501.

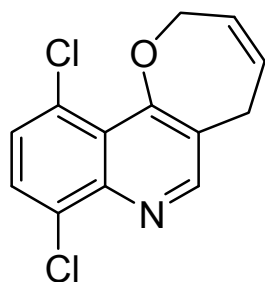


8,9-Dichlor-2,5-dihydrooxepino[3,2-c]chinolin (14f):

AAV7: Ausgehend von 3-Allyl-4-(allyloxy)-7,8-dichlorchinolin **12f** (53 mg, 0.18 mmol), CH_2Cl_2 (5 mL) und Grubbs I Katalysator (7 mg, 5 mol-%) wurde **14f** als weißen Feststoff isoliert (46 mg, 96 %); mp 106 °C.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.72 (dd, 2H, 3J = 5.6 Hz, 4J = 1.3 Hz, CH_2), 4.91 (m, 2H, 3J = 5.1 Hz, 4J = 1.2 Hz, OCH_2), 5.92 (dt, 1H, $^3J_{\text{H,H}}$ = 10.7 Hz, $^3J_{\text{H,CH}_2}$ = 5.1 Hz, 4J = 1.3 Hz, CH), 6.24 (dt, $^3J_{\text{H,H}}$ = 10.7 Hz, $^3J_{\text{H,CH}_2}$ = 5.6 Hz, 4J = 1.2 Hz, CH), 7.51 (d, 1H, 3J = 9.0 Hz, Ar), 8.01 (d, 1H, 3J = 9.0 Hz, Ar), 8.64 (s, 1H, Heta). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 29.2,

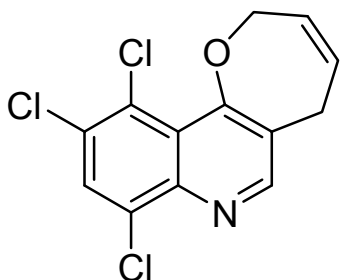
68.0 (CH₂), 120.0 (C), 121.2 (CH), 122.6 (C), 126.9, 127.4, 131.1 (CH), 133.8, 145.8 (C), 154.1 (CH), 161.0 (C). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3432 (br, m), 3027 (w), 2925 (w), 2856 (w), 1609 (m), 1592 (m), 1551 (m), 1477 (s), 1444 (m), 1398 (s), 1346 (m), 1272 (m), 1068 (m), 991 (m), 830 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 266 ([M]⁺, 71), 265 (100), 250 (93), 236 (11), 229 (20), 201 (15), 167 (11), 139 (9), 74 (8). HRMS (EI): Berechnet für C₁₃H₉Cl₂NO ([M]⁺) 265.00557, Gefunden 265.00520.



8,11-Dichlor-2,5-dihydrooxepino[3,2-c]chinolin (14g):

AAV7: Ausgehend von 3-Allyl-4-(allyloxy)-5,8-dichlorchinolin **12g** (42 mg, 0.14 mmol), CH₂Cl₂ (5 mL) und Grubbs I Katalysator (6 mg, 5 mol-%) wurde **14g** als weißen Feststoff isoliert (37 mg, 95 %); mp 81 °C.

¹H NMR (300 MHz, (CDCl₃): δ = 3.66 (dd, 2H, ³*J* = 5.2 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, CH₂), 4.78 (m, 2H, ³*J* = 5.3 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, OCH₂), 5.61 (dtt, 1H, ³*J*_{H,H} = 11.4 Hz, ³*J*_{H,CH2} = 5.3 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, CH), 5.95 (dtt, ³*J*_{H,H} = 11.4 Hz, ³*J*_{H,CH2} = 5.2 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, CH), 7.47 (d, 1H, ³*J* = 8.2 Hz, Ar), 7.67 (d, 1H, ³*J* = 8.2 Hz, Ar), 8.79 (s, 1H, Heta). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 28.9, 70.2 (CH₂), 122.7 (C), 125.3, 127.1 (CH), 127.3 (C), 128.6, 128.9 (CH), 130.1, 132.9, 146.6 (C), 152.5 (CH), 161.6 (C). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 266 ([M]⁺, 60), 265 (100), 229 (11), 167 (11), 139 (11), 109 (10), 88 (6). HRMS (EI): Berechnet für C₁₃H₉Cl₂NO ([M]⁺) 265.00557, Gefunden 265.00485.

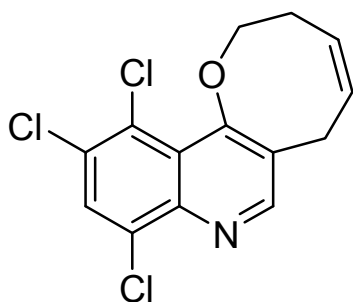


8,10,11-Trichlor-2,5-dihydrooxepino[3,2-c]chinolin (14h):

AAV7: Ausgehend von 3-Allyl-4-(allyloxy)-5,6,8-trichlorchinolin **12h** (55 mg, 0.17 mmol), CH₂Cl₂ (5 mL) und Grubbs I Katalysator (7 mg, 5 mol-%) wurde **14h** als weißen Feststoff isoliert (47 mg, 93 %); mp 193 °C.

¹H NMR (300 MHz, (CDCl₃): δ = 4.79 (dd, 2H, ³*J* = 5.2 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, CH₂), 4.79 (m, 2H, ³*J* = 5.1 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, OCH₂), 5.62 (dtt, 1H, ³*J*_{H,H} = 11.4 Hz, ³*J*_{H,CH2} = 5.1 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, CH), 5.95 (dtt, ³*J*_{H,H} = 11.4 Hz, ³*J*_{H,CH2} = 5.2 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, CH), 7.89 (s, 1H, Ar), 8.77 (s, 1H, Heta). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 26.8, 68.2 (CH₂), 121.4(C), 123.0, 125.0, 127.9 (CH), 129.2, 130.3, 131.2, 143.1 (C), 150.4 (CH), 159.2 (C). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3446 (br, m), 3091 (w), 3016 (m), 2971 (w), 2934 (m), 2880 (w), 1595 (s), 1580 (m), 1545 (s), 1483 (s),

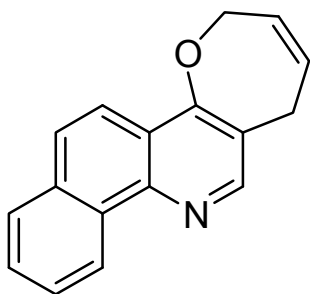
1445 (m), 1392 (s), 1325 (m), 1294 (m), 1068 (s), 971 (m), 845 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 301 ($[M]^+$, 78), 284 (100), 263 (25), 247 (7), 235 (24), 201 (20), 164 (19), 143 (18), 77 (12). Anal. Berechnet für $C_{13}H_8Cl_3NO$ (300.57): C 51.95, H 2.68, N 4.66; Gefunden: C 51.62, H 2.62, N 4.41.



9,11,12-Trichlor-3,6-dihydro-2H-oxocino[3,2-c]chinolin (14i):

AAV7: Ausgehend von 3-Allyl-4-(but-3-enyloxy)-5,6,8-trichlorchinolin **12i** (50 mg, 0.15 mmol), CH_2Cl_2 (5 mL) und Grubbs I Katalysator (6 mg, 5 mol-%) wurde **14i** als weißen Feststoff isoliert (37 mg, 78 %); mp 190 °C.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.59 (dt, 2H, 3J = 6.4 Hz, 3J = 4.9 Hz, CH_2), 3.61 (d, 2H, 3J = 7.4 Hz, CH_2), 4.25 (t, 2H, 3J = 4.9 Hz, OCH_2), 5.54 (dt, 1H, $^3J_{H,H}$ = 10.7 Hz, $^3J_{H,CH_2}$ = 6.4 Hz, CH), 6.21 (dt, $^3J_{H,H}$ = 10.7 Hz, $^3J_{H,CH_2}$ = 7.4 Hz, CH), 7.88 (s, 1H, Ar), 8.85 (s, 1H, Hetar). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 28.8, 29.1, 74.8 (CH_2), 124.1, 124.9 (C), 129.2, 129.9, 132.2 (CH), 132.4, 132.5, 133.3, 145.1 (C), 153.2 (CH), 160.5 (C). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3089 (m), 2933 (m), 2900 (m), 1583 (br, m), 1541 (m), 1485 (m), 1418 (m), 1336 (m), 1294 (s), 994 (s), 700 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 315 ($[M]^+$, 100), 298 (39), 286 (71), 272 (17), 261 (18), 178 (9), 77 (7). Anal. Berechnet für $C_{14}H_{10}Cl_3NO$ (314.59): C 53.45, H 3.20, N 4.45; Gefunden: C 53.03, H 3.54, N 5.23.



7,10-Dihydrobenzo[h]oxepino[3,2-c]chinolin (14j):

AAV7: Ausgehend von 3-Allyl-4-(allyloxy)-benzo[h]chinolin **12j** (60 mg, 0.22 mmol), CH_2Cl_2 (5 mL) und Grubbs I Katalysator (9 mg, 5 mol-%) wurde **14j** als weißen Feststoff isoliert (46 mg, 85 %); mp 119 °C.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.73 (dd, 2H, 3J = 5.4 Hz, 4J = 1.6 Hz, CH_2), 4.86 (m, 2H, 3J = 4.8 Hz, 4J = 1.7 Hz, OCH_2), 5.78 (dtt, 1H, $^3J_{H,H}$ = 11.0 Hz, $^3J_{H,CH_2}$ = 4.8 Hz, 4J = 1.6 Hz, CH), 6.13 (dtt, $^3J_{H,H}$ = 11.4 Hz, $^3J_{H,CH_2}$ = 5.4 Hz, 4J = 1.7 Hz, CH), 7.62-7.73 (m, 2H, 3J = 8.9 Hz, 3J = 7.4 Hz, Ar), 7.76 (d, 1H, 3J = 9.0 Hz, Ar), 7.87 (m, 1H, 3J = 7.4 Hz, Ar),

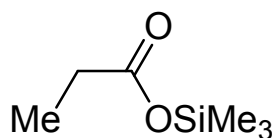
8.05 (d, 1H, $^3J = 9.0$ Hz, Ar), 8.65 (s, 1H, Hetar), 9.21 (m, 1H, $^3J = 8.9$ Hz, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.4, 68.8$ (CH_2), 119.0 (CH), 120.5, 123.5 (C), 124.4, 127.0, 127.1, 127.2, 127.8, 128.0, 129.1 (CH), 131.4, 133.5, 147.1 (C), 150.3 (CH), 161.1 (C). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3428$ (br, w), 3040 (w), 1653 (br, w), 1583 (m), 1569 (s), 1512 (m), 1482 (s), 1488 (s), 1323 (m), 1247 (s), 998 (s), 763 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 247 ($[\text{M}]^+$, 100), 232 (83), 217 (17), 204 (5), 190 (6), 163 (7), 126 (11). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}$ ($[\text{M}]^+$) 247.09917, Gefunden 247.09978.

4.2.4 Darstellung von 3-Hydroxymalonsäureanhydriden durch Cyclisierung von 1,1-Bis(trimethylsiloxy)keten acetalen mit Oxalylchlorid

4.2.4.1 Synthesen von substituierter Trimethylsilylacetate:

AAV8: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen **16a-x**:

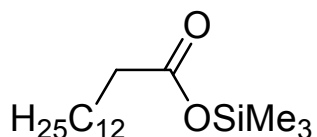
Zu einer Lösung der entsprechenden Säure **15a-x** (1.0 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (1.0 mL/10 mmol **15**) und Pyridin (0.5 mL/10 mmol **15**) gibt man bei 0 °C tropfenweise HMDS (1.0 Äquiv.) und anschließend TMSCl (0.5 Äquiv.) hinzu. Die Reaktion wird 12h intensiv gerührt. Danach gibt Hexan hinzu (10 mL/50 mmol **15**), filtriert unter Argonatmosphäre und entfernt das Lösemittel *in vacuo*. Eine weitere Reinigung ist nicht erforderlich, da bereits das Rohprodukt befriedigende analytische Ergebnisse liefert.



Trimethylsilyl propionat (**16a**):

AAV8: Ausgehend von Propionsäure **15a** (5.00 g, 67.56 mmol), HMDS (14.0 mL, 67.56 mmol), TMSCl (4.2 mL, 33.78 mmol), THF (6.7 mL) und Pyridin (3.4 mL) wurde **16a** als farbloses Öl isoliert (5.30 g, 54 %).

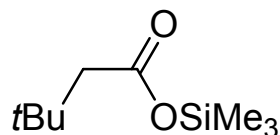
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.22 (s, 9H, SiMe_3), 1.04 (t, 3H, 3J = 7.5 Hz, CH_3), 2.26 (q, 2H, 3J = 7.5 Hz, CH_2).



Trimethylsilyl tetradecanoat (**16f**):

AAV8: Ausgehend von Tetradecansäure **15f** (7.00 g, 30.65 mmol), HMDS (6.3 mL, 30.65 mmol), TMSCl (2.0 mL, 15.33 mmol), THF (3.1 mL) und Pyridin (1.5 mL) wurde **16f** als gelbliches Öl isoliert (8.19 g, 89 %).

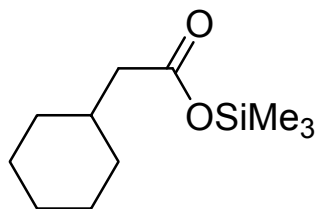
^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.22 (s, 9H, SiMe_3), 0.83 (t, 3H, 3J = 7.0 Hz, CH_3), 1.20 (m, 20H, 10x CH_2), 1.49-1.56 (m, 2H, CH_2), 2.23 (t, 2H, 3J = 7.6 Hz, CH_2).



Trimethylsilyl-3,3-dimethylbutanoat (16g):

AAV8: Ausgehend von 3,3-Dimethylbuttersäure **15g** (7.30 g, 62.84 mmol), HMDS (13.0 mL, 62.84 mmol), TMSCl (4.0 mL, 31.42 mmol), THF (6.2 mL) und Pyridin (3.1 mL) wurde **16g** als gelbes Öl isoliert (7.21 g, 61 %).

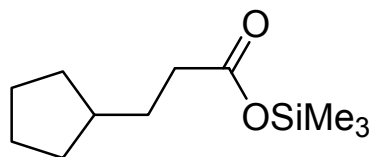
^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.13 (s, 9H, SiMe_3), 0.82 (s, 9H, CH_3), 2.03 (s, 2H, CH_2).



Trimethylsilyl-2(cyclohexyl)acetat (16h):

AAV8: Ausgehend von Cyclohexylelessigsäure **15h** (10.00 g, 70.32 mmol), HMDS (14.6 mL, 70.32 mmol), TMSCl (4.5 mL, 35.16 mmol), THF (7.0 mL) und Pyridin (3.5 mL) wurde **16h** als gelbliches Öl isoliert (12.06 g, 80 %).

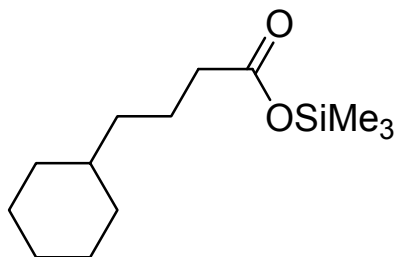
^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.22 (s, 9H, SiMe_3), 0.83-1.32 (m, 5H, CH/CH_2), 1.63-1.77 (m, 6H, $3\times\text{CH}_2$), 2.11 (d, 2H, 3J = 6.7 Hz, CH_2).



Trimethylsilyl-3(cyclopentyl)propionat (16i):

AAV8: Ausgehend von 3-Cyclopentylpropionsäure **15i** (8.00 g, 56.25 mmol), HMDS (11.6 mL, 56.25 mmol), TMSCl (3.6 mL, 28.13 mmol), THF (5.6 mL) und Pyridin (2.8 mL) wurde **16i** als gelbliches Öl isoliert (10.15 g, 84 %).

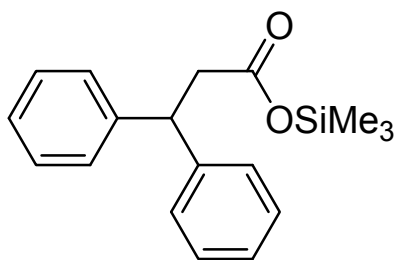
^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.22 (s, 9H, SiMe_3), 1.00-1.08 (m, 2H, CH_2), 1.44-1.60 (m, 6H, $3\times\text{CH}_2$), 1.67-1.74 (m, 3H, CH/CH_2), 2.25 (m, 2H, CH_2).



Trimethylsilyl-4(cyclohexyl)butyrate (16j):

AAV8: Ausgehend von 4-Cyclohexylbuttersäure **15j** (5.00 g, 29.39 mmol), HMDS (6.1 mL, 29.39 mmol), TMSCl (1.9 mL, 14.69 mmol), THF (3.0 mL) und Pyridin (1.5 mL) wurde **16j** als gelbliches Öl isoliert (6.33 g, 89 %).

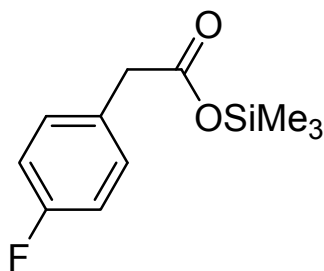
^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.22 (s, 9H, SiMe_3), 0.80-0.85 (m, 4H, $2\times\text{CH}_2$), 1.09-1.22 (m, 6H, $3\times\text{CH}_2$), 1.51-1.67 (m, 5H, CH/CH_2), 2.21 (t, 2H, $^3J = 7.3$ Hz, CH).



Trimethylsilyl-3,3-diphenylpropionate (16k):

AAV8: Ausgehend von 3,3-Diphenylpropionsäure **15k** (7.00 g, 30.93 mmol), HMDS (6.4 mL, 30.93 mmol), TMSCl (2.0 mL, 15.47 mmol), THF (3.1 mL) und Pyridin (1.5 mL) wurde **16k** als farbloses Öl isoliert (8.40 g, 91 %).

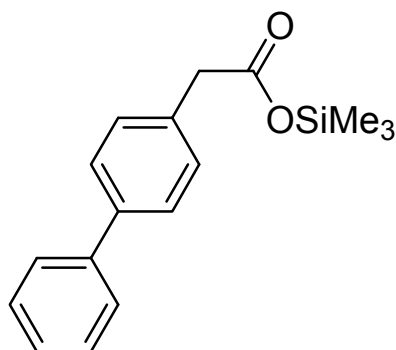
^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.12 (s, 9H, SiMe_3), 3.05 (d, 2H, $^3J = 8.0$ Hz, CH_2), 4.49 (t, 1H, $^3J = 8.0$ Hz, CH), 7.14-7.31 (m, 10H, Ph).



Trimethylsilyl-2-(4-fluorophenyl)acetate (16o):

AAV8: Ausgehend von (4-Fluorphenyl)essigsäure **15o** (6.00 g, 38.93 mmol), HMDS (8.1 mL, 38.93 mmol), TMSCl (2.5 mL, 19.46 mmol), THF (3.9 mL) und Pyridin (2.0 mL) wurde **16o** als farbloses Öl isoliert (7.29 g, 83 %).

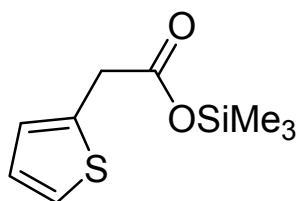
^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.12 (s, 9H, SiMe_3), 3.44 (s, 2H, CH_2), 6.80-6.90 (m, 2H, Ar), 7.03-7.11 (m, 2H, Ar).



Trimethylsilyl-2-(4-biphenyl)acetat (16r):

AAV8: Ausgehend von (4-Biphenyl)essigsäure **15r** (8.00 g, 37.69 mmol), HMDS (7.8 mL, 37.69 mmol), TMSCl (2.4 mL, 18.85 mmol), THF (3.8 mL) und Pyridin (1.9 mL) wurde **16r** als gelblicher Feststoff isoliert (8.97 g, 84 %); mp 38 °C.

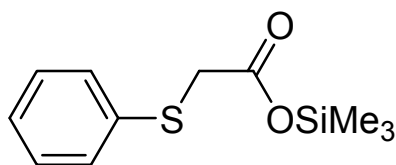
^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.15 (s, 9H, SiMe_3), 3.51 (s, 2H, CH_2), 7.13-7.30 (m, 5H, Ar), 7.38-7.45 (m, 4H, Ar).



Trimethylsilyl-2-(thiophen-2-yl)acetat (16s):

AAV8: Ausgehend von (Thiophen-2-yl)essigsäure **15s** (7.00 g, 49.24 mmol), HMDS (10.1 mL, 49.24 mmol), TMSCl (3.1 mL, 24.62 mmol), THF (4.9 mL) und Pyridin (2.5 mL) wurde **16s** als gelbes Öl isoliert (10.13 g, 96 %).

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.24 (s, 9H, SiMe_3), 3.77 (s, 2H, CH_2), 6.83-6.90 (m, 2H, Heta), 7.13 (dd, 1H, 3J = 4.9 Hz, 3J = 5.2 Hz, Heta).



Trimethylsilyl-2-(phenylthio)acetat (16w):

AAV8: Ausgehend von 2-(Phenylthio)essigsäure **15w** (8.00 g, 47.56 mmol), HMDS (9.8 mL, 47.56 mmol), TMSCl (3.0 mL, 23.78 mmol), THF (4.7 mL) und Pyridin (2.4 mL)

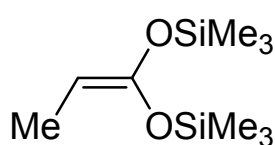
wurde **16w** als gelbes Öl isoliert (9.56 g, 84 %).

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.17 (s, 9H, SiMe_3), 3.55 (s, 2H, CH_2), 7.10-7.34 (m, 5H, Ph).

4.2.4.2 Synthesen von 1,1-Bis(trimethylsiloxy)ketenacetalen:

AAV9: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen **17a-x**:

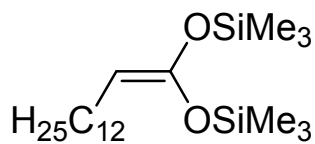
Zu einer Lösung von HMDS (1.25 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (1.0 mL/10 mmol **16**) gibt man bei 0 °C tropfenweise n-BuLi (1.25 Äquiv., 2.5 M Lösung in Hexan). Das Gemisch wird 30 min bei 40 °C gerührt und dann auf -78 °C abgekühlt. Man belässt das Reaktionsgemisch weitere 20 min bei -78 °C und gibt langsam das entsprechende Trimethylsilylacetat **16a-x** (1.25 Äquiv.) hinzu. Bevor man das TMSCl (1.5 Äquiv.) tropfenweise zusetzt, wird erneut 15 min nachgerührt. Danach hält man die Reaktion noch für einige Zeit bei -78 °C und lässt sie über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Das Lösemittel entfernt man *in vacuo* und filtriert den Rückstand unter Argonatmosphäre. Eine weitere Reinigung ist nicht erforderlich, da bereits das Rohprodukt befriedigende analytische Ergebnisse liefert.



2-Methyl-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen (17a):

AAV9: Ausgehend von Trimethylsilyl propionat **16a** (4.00 g, 27.40 mmol), HMDS (7.1 mL, 34.25 mmol), n-BuLi (13.7 mL, 2.5 M Lösung in Hexan, 34.25 mmol), TMSCl (5.2 mL, 41.10 mmol) und THF (28.0 mL) wurde **17a** als farbloses Öl isoliert (3.70 g, 62 %).

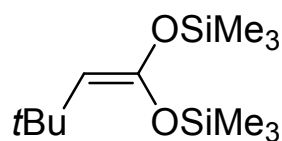
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.20 (s, 18H, 2xSiMe₃), 1.47 (d, 3H, 3J = 6.6 Hz, CH₃), 3.51-3.42 (m, 1H, CH).



2-Dodecyl-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen (17f):

AAV9: Ausgehend von Trimethylsilyl tetradecanoat **16f** (8.19 g, 27.25 mmol), HMDS (7.0 mL, 34.06 mmol), n-BuLi (13.6 mL, 2.5 M Lösung in Hexan, 34.06 mmol), TMSCl (5.2 mL, 40.90 mmol) und THF (27.0 mL) wurde **17f** als gelbes Öl isoliert (9.51 g, 94 %).

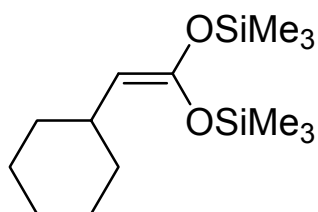
^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.05 (s, 9H, SiMe₃), 0.18 (s, 9H, SiMe₃), 0.87 (t, 3H, 3J = 6.4 Hz, CH₃), 1.26 (m, 20H, 10xCH₂), 1.65-1.95 (m, 2H, CH₂), 3.54 (t, 1H, 3J = 7.3 Hz, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 0.6, 2.7 (SiMe₃), 14.1 (CH₃), 22.8, 25.0, 29.3, 29.5, 29.6, 29.8, 29.8, 29.8, 30.7, 32.0 (CH₂), 83.7 (CH), 150.3 (COSi).



2-(*tert*-Butyl)-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen (17g):

AAV9: Ausgehend von Trimethylsilyl-3,3-dimethylbutanoat **16g** (7.21 g, 38.28 mmol), HMDS (9.9 mL, 47.85 mmol), n-BuLi (19.1 mL, 2.5 M Lösung in Hexan, 47.85 mmol), TMSCl (7.3 mL, 57.42 mmol) und THF (38.0 mL) wurde **17g** als farbloses Öl isoliert (9.16 g, 92 %).

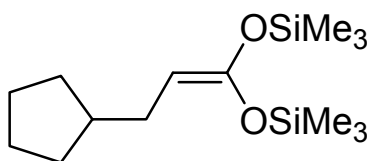
^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.14 (s, 9H, SiMe_3), 0.17 (s, 9H, SiMe_3), 0.82 (s, 9H, 3x CH_3), 3.32 (s, 1H, CH).



2-Cyclohexyl-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen (17h):

AAV9: Ausgehend von Trimethylsilyl-2(cyclohexyl)acetat **16h** (12.07 g, 56.30 mmol), HMDS (14.6 mL, 70.35 mmol), n-BuLi (28.1 mL, 2.5 M Lösung in Hexan, 70.35 mmol), TMSCl (10.8 mL, 84.40 mmol) und THF (56.0 mL) wurde **17h** als gelbes Öl isoliert (14.07 g, 87 %).

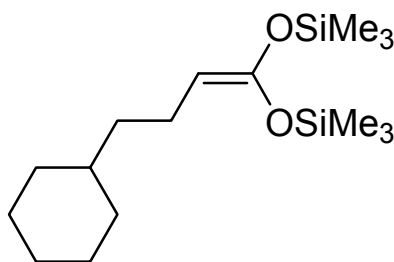
^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.14 (s, 9H, SiMe_3), 0.15 (s, 9H, SiMe_3), 0.86-1.29 (m, 5H, CH_2), 1.51-1.62 (m, 5H, CH_2), 1.97-2.12 (m, 1H, CH), 3.42 (d, 2H, 3J = 8.8 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 0.4, 0.8 (SiMe_3), 26.5, 26.6, 34.5 (CH_2), 34.8, 90.8 (CH), 149.2 (COSi).



2-(Cyclopentylmethyl)-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen (17i):

AAV9: Ausgehend von Trimethylsilyl-3(cyclopentyl)propionat **16i** (10.15 g, 47.35 mmol), HMDS (12.2 mL, 59.18 mmol), n-BuLi (23.7 mL, 2.5 M Lösung in Hexan, 59.18 mmol), TMSCl (9.1 mL, 71.03 mmol) und THF (47.0 mL) wurde **17i** als gelbes Öl isoliert (11.52 g, 85 %).

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.13 (s, 9H, SiMe_3), 0.16 (s, 9H, SiMe_3), 1.04-1.11 (m, 2H, CH_2), 1.41-1.74 (m, 7H, CH/ CH_2), 1.83-1.89 (m, 2H, CH_2), 3.51 (t, 1H, 3J = 7.0 Hz, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 0.4, 0.8 (SiMe_3), 24.9, 30.7, 32.0 (CH_2), 40.7, 82.4 (CH), 149.9 (COSi).



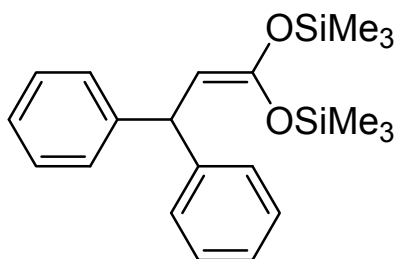
2-(Cyclohexylethyl)-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen (17j):

AAV9: Ausgehend von Trimethylsilyl-4(cyclohexyl)butyrat **16j** (6.33 g, 26.11 mmol), HMDS (6.8 mL, 32.64 mmol), n-BuLi (13.1 mL, 2.5 M Lösung in Hexan, 32.64 mmol), TMSCl (5.0 mL, 39.16 mmol) und THF (26.0 mL) wurde

17j als gelbes Öl isoliert (6.42 g, 78 %).

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.12 (s, 9H, SiMe_3), 0.16 (s, 9H, SiMe_3), 0.77-0.86 (m, 2H, CH_2), 1.09-1.19 (m, 6H, $3\times\text{CH}_2$), 1.55-1.90 (m, 7H, CH/CH_2), 3.47 (t, 1H, $^3J = 7.3$ Hz, CH).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 0.4, 0.9 (SiMe_3), 22.5, 26.9, 27.0, 33.4 (CH_2), 37.1 (CH), 38.6 (CH_2), 84.0 (CH), 150.3 (COSi). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 314 ($[\text{M}]^+$, 5), 299 (11), 271 (19), 217 (100), 204 (12), 147 (61), 73 (72). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Si}_2$ ($[\text{M}]^+$) 314.20918, Gefunden 314.209123.

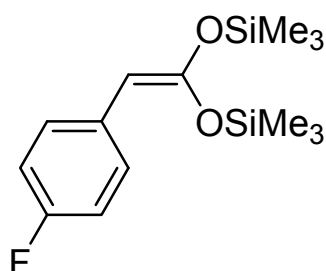


2-Benzhydryl-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen (17k):

AAV9: Ausgehend von Trimethylsilyl-3,3-diphenylpropionat **16k** (8.40 g, 26.11 mmol), HMDS (9.2 mL, 44.41 mmol), n-BuLi (17.8 mL, 2.5 M Lösung in Hexan, 44.41 mmol), TMSCl (6.8 mL, 53.29 mmol) und THF (26.0 mL) wurde **17k** als gelbes Öl isoliert (12.13 g, 92

%).

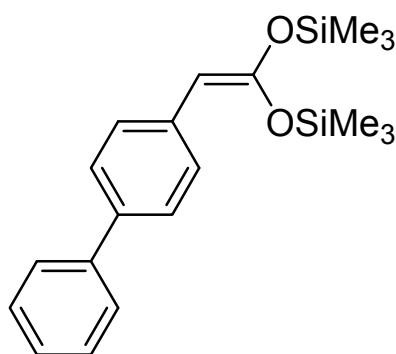
^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.06 (s, 9H, SiMe_3), 0.17 (s, 9H, SiMe_3), 4.06 (d, 1H, $^3J = 9.2$ Hz, CH), 4.84 (d, 1H, $^3J = 9.2$ Hz, CH), 7.02-7.11 (m, 10H, Ph). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 0.5, 0.9 (SiMe_3), 47.7 (CHPh_2), 87.7 (CH), 126.1, 128.7 (CH_{Ph}), 146.7 (C_{Ph}), 151.2 (COSi). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 370 ($[\text{M}]^+$, 82), 293 (31), 207 (24), 180 (100), 167 (99), 147 (55), 131 (44), 73 (69). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si}_2$ ($[\text{M}]^+$) 370.17788, Gefunden 370.177791.



2-(4-Fluorophenyl)-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen (17o):

AAV9: Ausgehend von Trimethylsilyl-2-(4-fluorophenyl)acetat **16o** (7.29 g, 32.20 mmol), HMDS (8.3 mL, 40.25 mmol), n-BuLi (16.1 mL, 2.5 M Lösung in Hexan, 40.20 mmol), TMSCl (6.2 mL, 48.30 mmol) und THF (32.0 mL) wurde **17o** als gelbliches Öl isoliert (8.79 g, 91 %).

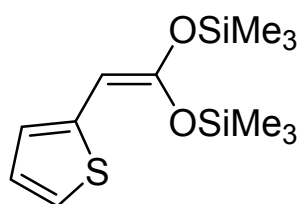
^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.12 (s, 9H, SiMe_3), 0.26 (s, 9H, SiMe_3), 4.52 (s, 1H, CH), 6.81-6.88 (m, 2H, Ar), 7.25-7.30 (m, 2H, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 0.4, 0.8 (SiMe_3), 83.8 (CH), 114.2 (d, $^2J_{\text{F,C}}$ = 21.1 Hz, CH_{Ar}), 126.9 (d, $^3J_{\text{F,C}}$ = 6.8 Hz, CH_{Ar}), 132.8 (C_{Ar}), 151.1 (COSi), 159.2 (d, $^1J_{\text{F,C}}$ = 242.3 Hz, FC_{Ar}). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 298 ($[\text{M}]^+$, 27), 197 (23), 147 (35), 136 (100). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{FO}_2\text{Si}_2$ ($[\text{M}]^+$) 298.12151, Gefunden 298.121185.



2-(4-Biphenyl)-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen (17r):

AAV9: Ausgehend von Trimethylsilyl-2-(4-biphenyl)acetat **16r** (8.97 g, 31.54 mmol), HMDS (8.2 mL, 39.42 mmol), n-BuLi (15.8 mL, 2.5 M Lösung in Hexan, 39.42 mmol), TMSCl (6.0 mL, 47.31 mmol) und THF (32.0 mL) wurde **17r** als gelbliches Öl isoliert (9.88 g, 88 %).

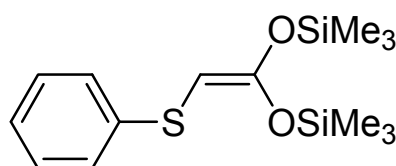
NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.12 (s, 9H, SiMe_3), 0.22 (s, 9H, SiMe_3), 4.60 (s, 1H, CH), 7.13-7.53 (m, 9H, Ph/Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 0.3, 0.7 (SiMe_3), 84.3 (CH), 126.5, 126.6, 127.1, 127.3, 128.7 (CH_{Ar}), 135.4, 136.1, 140.7 (C_{Ar}), 151.7 (COSi). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 356 ($[\text{M}]^+$, 16), 284 (66), 269 (35), 240 (44), 194 (32), 165 (36), 73 (100). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}_2$ ($[\text{M}]^+$) 356.16223, Gefunden 356.162565.



2-(Thiophen-2-yl)-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen (17s):

AAV9: Ausgehend von Trimethylsilyl-2-(thiophen-2-yl)acetat **16s** (10.55 g, 49.20 mmol), HMDS (12.7 mL, 61.50 mmol), n-BuLi (24.6 mL, 2.5 M Lösung in Hexan, 61.50 mmol), TMSCl (9.4 mL, 73.80 mmol) und THF (49.0 mL) wurde **17s** als gelbes Öl isoliert (11.37 g, 83 %).

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.18 (s, 9H, SiMe_3), 0.32 (s, 9H, SiMe_3), 4.99 (s, 1H, CH), 6.70-6.73 (m, 1H, H_{etar}), 6.89 (dd, 1H, 3J = 5.2 Hz, 3J = 4.9 Hz, H_{etar}), 6.97-7.00 (m, 1H, H_{etar}). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 0.6, 2.5 (SiMe_3), 81.2 (CH), 120.4, 120.7, 126.0 (CH_{Hetar}), 140.8 (C_{Hetar}), 151.2 (COSi). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 286 ($[\text{M}]^+$, 22), 185 (98), 147 (32), 124 (61), 73 (100). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{SSi}_2$ ($[\text{M}]^+$) 286.08736, Gefunden 286.086880.



2-Phenylthio-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen (17w):

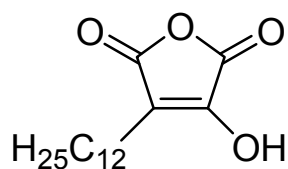
AAV9: Ausgehend von Trimethylsilyl-2-(phenylthio)acetat **16w** (9.56 g, 39.76 mmol), HMDS (10.3 mL, 49.70 mmol), n-BuLi (19.9 mL, 2.5 M Lösung in Hexan, 49.70 mmol), TMSCl (10.8 mL, 59.64 mmol) und THF (39.0 mL) wurde **17w** als gelbes Öl isoliert (10.66 g, 86 %).

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.19 (s, 9H, SiMe_3), 0.22 (s, 9H, SiMe_3), 4.31 (s, 1H, CH), 6.94-7.21 (m, 5H, Ph). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 0.4, 0.9 (SiMe_3), 70.1 (CH), 124.3, 125.5, 128.5 (CH_{Ph}), 140.4 (C_{Ph}), 158.8 (COSi).

4.2.4.3 Reaktionen von 1,1-Bis(trimethylsiloxy)ketenacetalen mit Oxalylchlorid:

AAV10: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen **19a-x**):

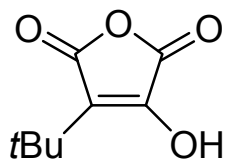
Zu einer Lösung von Oxalylchlorid **18** (1.3 Äquiv.) und dem entsprechenden 1,1-Bis(trimethylsiloxy)ketenacetal **17a-x** (1.0 Äquiv.) in Dichlormethan (10.0 mL/1 mmol **17**) gibt man bei -78 °C tropfenweise eine Lösung aus Dichlormethan (5 mL) und TMSOTf (0.5 Äquiv.). Man erwärmt die Lösung in 12 h auf 20 °C und rührt weitere 3h nach. Danach arbeitet man mit 10%iger HCl-Lösung auf und extrahiert 3x mit Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Heptan/Ethylacetat 1:1).



3-Dodecyl-4-hydroxymaleinsäureanhydrid (19f):

AAV10: Ausgehend von 2-Dodecyl-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen **17f** (0.932 g, 2.50 mmol), Oxalylchloride **18** (0.413 g, 3.25 mmol), und TMSOTf (0.14 mL, 0.75 mmol) wurde **19f** als weißer Feststoff isoliert (3.70 g, 62 %); mp 98 °C.

¹H NMR (300 MHz, Aceton d₆): δ = 0.91 (t, 3H, ³J = 6.4 Hz, CH₃), 1.19-1.45 (m, 18H, 9xCH₂), 1.61 (m, 2H, CH₂), 2.40 (t, 2H, ³J = 7.3 Hz, CH₂). ¹³C NMR (75 MHz, Aceton d₆): δ = 14.0 (CH₃), 21.9, 22.9, 27.6, 28.7, 28.9, 29.6, 29.7, 29.9, 30.0, 30.2, 32.2 (CH₂), 114.8 (C), 154.0 (COH), 163.0, 166.3 (CO). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3353 (m), 1849 (m), 1790 (s), 1705 (s), 1275 (m), 1254 (m), 1231 (m). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 282 ([M]⁺, 9), 254 (40), 209 (17), 155 (25), 113 (100). Anal. Berechnet für C₁₆H₂₆O₄ (284.38): C 68.06, H 9.28; Gefunden: C 67.73, H 9.40.

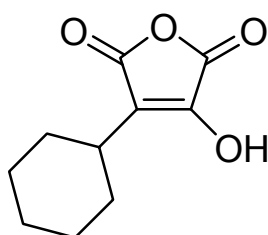


3-tert-Butyl-4-hydroxymaleinsäureanhydrid (19g):

AAV10: Ausgehend von 2-tert-Butyl-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen **17g** (0.651 g, 2.50 mmol), Oxalylchloride **18** (0.413 g, 3.25 mmol), und

TMSOTf (0.14 mL, 0.75 mmol) wurde **19g** als farbloses Öl isoliert (0.070 g, 17 %).

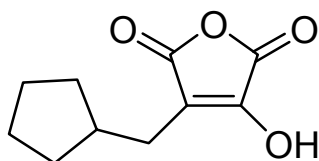
^1H NMR (250 MHz, Aceton d_6): δ = 1.21 (s, 9H, 3xCH₃). ^{13}C NMR (75 MHz, Aceton d_6): δ = 31.4 (CH₃), 46.3 (CMe₃), 118.8 (C), 151.7 (COH), 162.5, 164.2 (CO). IR (Nujol, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3353 (br, m), 3057 (br, m), 1845 (m), 1773 (s), 1757 (br, s), 1684 (br, s), 1472 (br, s), 1116 (s). MS (EI, 70eV): m/z (%) = 170 ([M]⁺, 1), 127 (100), 109 (59), 97 (73), 39 (58). HRMS (ESI): Berechnet für C₈H₉O₄ ([M-H]⁻) 169.0506, Gefunden: 169.0498.



3-Cyclohexyl-4-hydroxymaleinsäureanhydrid (19h):

AAV10: Ausgehend von 2-Cyclohexyl-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen **17h** (0.716 g, 2.50 mmol), Oxalylchloride **18** (0.413 g, 3.25 mmol), und TMSOTf (0.14 mL, 0.75 mmol) wurde **19h** als weißer Feststoff isoliert (0.292 g, 60 %); mp 88 °C.

^1H NMR (250 MHz, Aceton d_6): δ = 1.25-1.45 (m, 4H, 2xCH₂), 1.68-2.09 (m, 6H, 3xCH₂), 2.52-2.64 (m, 1H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, Aceton d_6): δ = 26.9, 27.3, 31.0 (CH₂), 34.9 (CH), 119.1 (C), 154.1 (COH), 164.2, 166.6 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3558 (m), 3451 (m), 2667 (br, s), 1834 (m), 1756 (s), 1687 (s), 934 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 196 ([M]⁺, 33), 178 (18), 124 (23), 81 (62), 150 (100). HRMS (EI): Berechnet für C₁₀H₁₂O₄ ([M]⁺) 196.0730, Gefunden 196.0729.

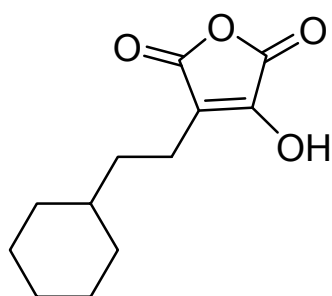


3-(Cyclopentylmethyl)-4-hydroxymaleinsäureanhydrid (19i):

AAV10: Ausgehend von 2-(Cyclopentylmethyl)-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen **17i** (0.716 g, 2.50 mmol), Oxalylchloride **18** (0.413 g, 3.25 mmol), und TMSOTf (0.14 mL,

0.75 mmol) wurde **19i** als farbloses Öl isoliert (0.303 g, 62 %).

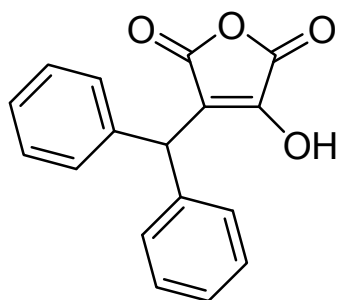
^1H NMR (250 MHz, Aceton d_6): δ = 1.19-1.26 (m, 2H, CH₂), 1.45-1.83 (m, 6H, CH₂), 2.14-2.24 (m, 1H, CH), 2.37 (d, 2H, 3J = 3,8 Hz, CH₂). ^{13}C NMR (75 MHz, Aceton d_6): δ = 25.2, 27.7, 32.7 (CH₂), 39.2 (CH), 114.6 (C), 154.4 (COH), 163.2, 166.6 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3441 (m), 3351(s), 2953 (s), 2868 (m), 1844 (s), 1774 (s), 1703 (s), 1443 (m), 1394 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 196 ([M]⁺, 1), 178 (3), 161 (13), 147 (12), 128 (100), 100 (55). HRMS (ESI): Berechnet für C₁₀H₁₁O₄ ([M-H]⁻) 195.06573, Gefunden 195.06702.



3-(Cyclohexylethyl)-4-hydroxymaleinsäureanhydrid (19j):

AAV10: Ausgehend von 2-(Cyclohexylethyl)-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen **17j** (0.787 g, 2.50 mmol), Oxalylchloride **18** (0.413 g, 3.25 mmol), und TMSOTf (0.14 mL, 0.75 mmol) wurde **19j** als weißer Feststoff isoliert (0.354 g, 63 %); mp 87 °C.

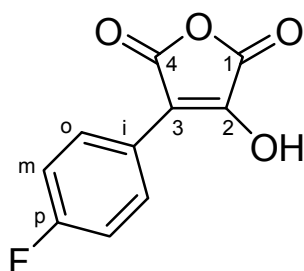
^1H NMR (250 MHz, Aceton d_6): δ = 0.85-0.98 (m, 2H, CH_2), 1.13-1.32 (m, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 1.41-1.50 (m, 2H, CH_2), 1.61-1.80 (m, 5H, CH/CH_2), 2.37 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz, CH_2). ^{13}C NMR (75 MHz, Aceton d_6): δ = 19.5, 26.6, 26.9, 33.4, 35.1 (CH_2), 37.7 (CH), 114.6 (C), 154.4 (COH), 163.3, 166.5 (CO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3349 (s), 3261 (m), 2926 (s), 2852 (m), 1839 (m), 1779 (br, s), 1708 (s), 1456 (m), 1391 (s). MS (CI pos.): m/z (%) = 225 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100). Anal. Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (284.38): C 64.27, H 7.19; Gefunden: C 64.44, H 9.31.



3-Benzhydryl-4-hydroxymaleinsäureanhydrid (19k):

AAV10: Ausgehend von 2-Benzhydryl-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen **17k** (0.927 g, 2.50 mmol), Oxalylchloride **18** (0.413 g, 3.25 mmol), und TMSOTf (0.14 mL, 0.75 mmol) wurde **19k** als farbloses Öl isoliert (0.212 g, 30 %).

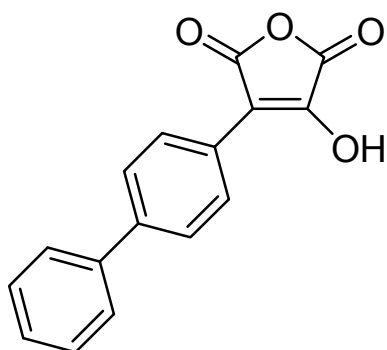
^1H NMR (250 MHz, Aceton d_6): δ = 5.43 (s, 1H, CH), 7.27-7.37 (m, 10H, Ph). ^{13}C NMR (62.5 MHz, Aceton d_6): δ = 45.5 (CH), 114.8 (C), 127.3, 128.8, 129.2 (CH_{Ph}), 140.8 (C_{Ph}), 155.0 (COH), 163.0, 165.9 (CO). IR (neat, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3596 (w), 3062 (m), 3029 (m), 2633 (br, m), 1849 (s), 1763 (s), 909 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 280 ($[\text{M}]^+$, 59), 262 (9), 252 (34), 235 (50), 167 (100). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4$ ($[\text{M}]^+$) 280.0730, Gefunden: 280.0729.



3-(4-Fluorphenyl)-4-hydroxymaleinsäureanhydrid (**19o**):

AAV10: Ausgehend von 2-(4-Fluorphenyl)-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen **17o** (0.746 g, 2.50 mmol), Oxalylchloride **18** (0.413 g, 3.25 mmol), und TMSOTf (0.14 mL, 0.75 mmol) wurde **19o** als weißer Feststoff isoliert (0.232 g, 45 %); mp 115 °C.

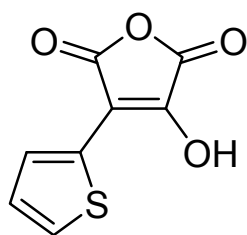
^1H NMR (500 MHz, Aceton d_6): δ = 7.27 (m, 2H, $^3J_{\text{F,H}}$ = 9.0 Hz, *m*-Ph), 8.12 (m, 2H, $^4J_{\text{F,H}}$ = 5.5 Hz, *o*-Ph), 10.9 (br, 1H, OH). ^{13}C NMR (125 MHz, Aceton d_6): δ = 110.3 (C-3), 116.4 (d, $^2J_{\text{F,C}}$ = 22.0 Hz, *m*-Ph), 125.4 (d, $^4J_{\text{F,C}}$ = 3.4 Hz, *i*-Ph), 131.3 (d, $^3J_{\text{F,C}}$ = 8.4 Hz, *o*-Ph), 152.6 (d, $^6J_{\text{F,C}}$ = 1.5 Hz, C-2), 163.6 (d, $^1J_{\text{F,C}}$ = 249.3 Hz, *p*-Ph), 165.3, 160.0 (C-1, C-4). ^{19}F NMR (235 MHz): δ = -111.8 (*p*-CF). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3308 (br, s), 1843 (m), 1773 (br, s), 1676 (m), 1606 (m), 1514 (m), 1419 (w), 1392 (br, s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 208 ($[\text{M}]^+$, 34), 180 (100), 163 (12), 135 (45), 107 (89). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{FO}_4$ ($[\text{M}]^+$) 208.0166, Gefunden: 208.0168.



3-(4-Biphenyl)-4-hydroxymaleic anhydride (**19r**):

AAV10: Ausgehend von 2-(4-Biphenyl)-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen **17r** (0.892 g, 2.50 mmol), Oxalylchloride **18** (0.413 g, 3.25 mmol), und TMSOTf (0.14 mL, 0.75 mmol) wurde **19r** als gelber Feststoff isoliert (0.379 g, 57 %); mp 180 °C.

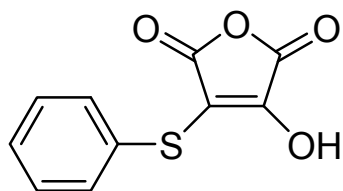
^1H NMR (250 MHz, Aceton d_6): δ = 7.27-7.34 (m, 1H, Ph/Ar), 7.37-7.44 (m, 2H, Ph/Ar), 7.58-7.64 (m, 4H, Ph/Ar), 8.31 (d, 2H, 3J = 8.5 Hz, Ph/Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, Aceton d_6): δ = 127.4, 127.7, 127.7, 128.2, 129.9 (CH_{Ar}), 131.8, 139.4, 141.7 (C), 150.3 (COH), 168.0, 177.5 (CO). IR (Nujol, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 1810 (br, s), 1733 (br, m), 1620 (br, s), 1300 (br, m), 1240 (m), 1181 (m), 1077 (w). HRMS (ESI): Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_4$ ($[\text{M}-\text{H}]^-$) 265.0506, Gefunden: 265.0622.



3-Hydroxy-4-(thiophen-2-yl)maleinsäureanhydrid (19s):

AAV10: Ausgehend von 2-(Thiophen-2-yl)-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen **17s** (0.716 g, 2.50 mmol), Oxalylchloride **18** (0.413 g, 3.25 mmol), und TMSOTf (0.14 mL, 0.75 mmol) wurde **19s** als gelbliches Öl isoliert (0.305 g, 62 %).

^1H NMR (250 MHz, Aceton d_6): δ = 7.27 (dd, 1H, 3J = 5.2 Hz, 3J = 3.7 Hz, Hetar), 7.77 (dd, 1H, 3J = 5.2 Hz, 4J = 1.2 Hz, Hetar), 7.88 (dd, 1H, 3J = 3.7 Hz, 4J = 1.2 Hz, Hetar). ^{13}C NMR (75 MHz, Aceton d_6): δ = 109.3 (C), 129.0 (CH_{Hetar}), 130.0 (C_{Hetar}), 130.1, 130.4 (CH_{Hetar}), 150.3 (COH), 163.4, 165.2 (CO). IR (Nujol, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3182 (br, m), 3109 (m), 1829 (m), 1758 (s), 1676 (m), 1277 (s), 1230 (m). MS (CI pos.): m/z (%) = 197 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100). HRMS (CI, neg.): Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{S}$ ($[\text{M}-\text{H}]^-$) 194.9747, Gefunden: 194.9750.



3-Hydroxy-4-thiophenylmaleinsäureanhydrid (19w):

AAV10: Ausgehend von 2-(Phenylthio)-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen **17w** (0.782 g, 2.50 mmol), Oxalylchloride **18** (0.413 g, 3.25 mmol), und TMSOTf (0.14 mL, 0.75 mmol) wurde **19w** als gelbliches Öl isoliert (0.277 g, 50 %).

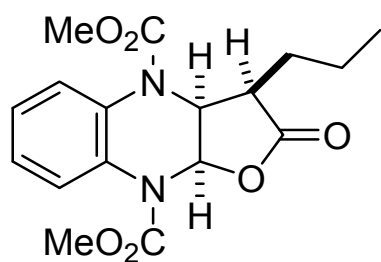
^1H NMR (250 MHz, Aceton d_6): δ = 7.06-7.57 (br m, 5H, Ph). ^{13}C NMR (75 MHz, Aceton d_6): δ = 125.0, 126.3, 128.9 (CH_{Ph}), 138.8, 167.0, 167.8, 172.1 (C). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3419 (br, m), 3058 (m), 1829 (m), 1696 (m), 1618 (s), 1480 (m), 1439 (m), 1402 (m). HRMS (ESI): Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_4$ ($[\text{M}-\text{H}]^-$) 220.9914, Gefunden: 220.9925.

4.2.5 Darstellung von 1,4-Diaza-7-oxabicyclo[4.3.0]non-2-en-6-onen durch Cyclisierung von 1,1-Bis(trimethylsiloxy)ketenacetalen mit Pyrazin und Chinoxalin:

4.2.5.1 Synthesen von 2-Oxo-3,3a-dihydrofuro[2,3-b]chinoxalinen:

AAV11: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen **22a-h**):

Zu einer Lösung des Chinoxalins **20a** (1.0 Äquiv.) in Dichlormethan (20 mL/mmol) werden bei 20 °C das 1,1-Bis(trimethylsiloxy)ketenacetal (1.4 Äquiv.) und Methylchlorformiat (4.0 Äquiv.) gegeben. Die Lösung wird 12h bei 20 °C gerührt und anschließend bei vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Heptan/Ethylacetat 20:1 3:1).

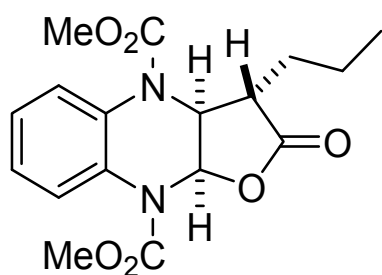


3-Propyl-2-oxo-3,3a-dihydrofuro [2,3-b]chinoxalin-4,9(2H,9aH)-dicarbonsäuredimethylester (cis 22b):

AAV11: Ausgehend von Chinoxalin **20a** (0.325 g, 2.50 mmol), 2-Propyl-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen **17c** (0.863 g, 3.50 mmol) und Methylchlorformiat (0.78 mL, 10.25 mmol) wurde *cis* **22b** als farbloser Feststoff isoliert

(183 mg, 21 %); mp 142-143 °C.

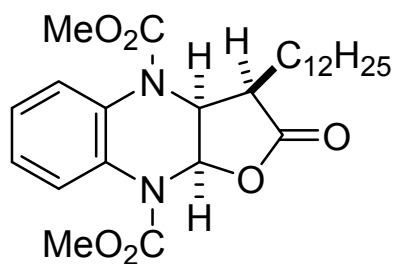
22b cis: ^1H NMR (500 MHz, d_6 DMSO): δ = 0.87 (t, 3H, 3J = 7.3 Hz, CH_3), 1.30-1.53 (m, 4H, CH_2), 3.00 (ddd, 1H, 3J = 9.5 Hz, 3J = 7.5 Hz, 3J = 6.3 Hz, CH), 3.70 (br s, 3H, OCH_3), 3.80 (s, 3H, OCH_3), 5.61 („t“, 1H, 3J = 9.5 Hz, 3J = 8.0 Hz, NCHCH), 6.92 (d, 1H, 3J = 8.0 Hz, NCHO), 7.22-7.27 (m, 2H, Ar), 7.39 (br, 1H, Ar), 7.43-7.47 (m, 1H, Ar). ^{13}C NMR (125 MHz, d_6 DMSO): δ = 13.9 (CH_3), 20.3, 27.2 (CH_2), 41.9 (CH), 53.7 (br, OCH_3), 53.9 (OCH_3), 59.1 (NCH), 86.8 (NCHO), 125.3, 126.2 (CH_{Ar}), 126.5, 126.6 (br, CH_{Ar}), 130.7, 131.2 (C_{Ar}), 153.4 (NCO), 154.3 (br, NCO), 175.1 (COO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3422 (br, w), 2963 (m), 2867 (w), 1774 (s), 1713 (br, s), 1597 (m), 1508 (s), 1441 (s), 1330 (br, s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 348 ($[\text{M}]^+$, 94), 320 (55), 291 (100), 261 (25), 235 (55), 145 (37). Anal. Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ (348.35): C, 58.61; H, 5.79; N, 8.04. Gefunden: C, 58.23; H, 5.91; N, 7.97.



3-Propyl-2-oxo-3,3a-dihydrofuro [2,3-*b*]chinoxalin-4,9(2*H*,9*aH*)-dicarbonsäuredimethylester (*trans* 22b):

Weiterhin wurde *trans* 22b als farbloser Feststoff isoliert (252 mg, 29 %); mp 99-100 °C.

22b *trans*: ^1H NMR (500 MHz, d_6 DMSO): δ = 0.84 (t, 3H, 3J = 7.3 Hz, CH_3), 1.36-1.45 (m, 2H, CH_2), 1.59-1.70 (m, 2H, CH_2), 2.34 (m, 1H, CH), 3.73 (br s, 3H, OCH_3), 3.78 (s, 3H, OCH_3), 5.53 (m, 1H, NCHCH), 6.73 (d, 1H, 3J = 8.8 Hz, NCHO), 7.23-7.28 (m, 2H, Ar), 7.41 (br, 1H, Ar), 7.48-7.51 (m, 1H, Ar). ^{13}C NMR (125 MHz, d_6 DMSO): δ = 13.5 (CH_3), 19.0, 31.2 (CH_2), 41.4 (CH), 53.3, 53.7 (OCH_3), 59.4 (NCH), 86.4 (NCHO), 125.5, 126.0, 126.1, 126.3 (CH_{Ar}), 130.4, 130.6 (C_{Ar}), 153.3, 153.6 (NCO), 174.9 (COO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3427 (br, w), 2961 (m), 2974 (w), 1792 (s), 1730 (br, s), 1596 (w), 1505 (s), 1441 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 348 ($[\text{M}]^+$, 100), 320 (68), 291 (97), 261 (34), 235 (77), 145 (30). Anal. Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ (348.35): C, 58.61; H, 5.79; N, 8.04. Gefunden: C, 58.37; H, 5.81; N, 7.85.

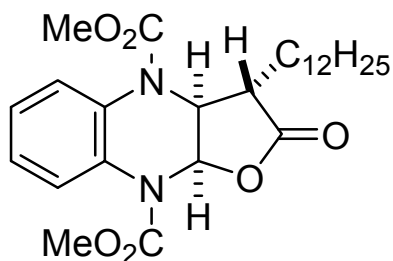


3-Dodecyl-2-oxo-3,3a-dihydrofuro [2,3-*b*]chinoxalin-4,9(2*H*,9*aH*)-dicarbonsäuredimethylester (*cis* 22d):

AAV11: Ausgehend von Chinoxalin 20a (0.325 g, 2.50 mmol), 2-Dodecyl-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen 17f (1.304 g, 3.50 mmol) und Methylchlorformiat (0.78 mL, 10.25 mmol) wurde *cis* 22d als farbloser Feststoff isoliert (178 mg, 15 %); mp 119-120 °C.

22d *cis*: ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.87 (t, 3H, 3J = 6.7 Hz, CH_3), 1.13-1.47 (m, 18H, CH_2), 1.52-1.62 (m, 4H, CH_2), 2.71 (m, 1H, CH), 3.77 (br s, 3H, OCH_3), 3.86 (s, 3H, OCH_3), 5.73 (br, 1H, NCHCH), 6.92 (d, 1H, 3J = 8.3 Hz, NCHO), 7.19-7.26 (m, 3H, Ar), 7.43 (br, 1H, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 14.1 (CH_3), 22.7, 25.6, 27.5, 29.3, 29.3, 29.5, 29.5, 29.6, 29.6, 29.6, 31.9 (CH_2), 43.1 (CH), 53.7, 53.8 (OCH_3), 58.8 (NCH), 86.4 (NCHO), 125.6, 126.3, 126.8 (CH_{Ar}), 130.4, 131.0 (C_{Ar}), 153.6, 155.1 (NCO), 174.4 (COO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3419 (br, w), 2918 (s), 2849 (m), 1773 (s), 1715 (br, s), 1596 (w), 1509 (s), 1472 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 474 ($[\text{M}]^+$, 100), 387 (13), 291 (40), 235 (34), 145 (15). Anal.

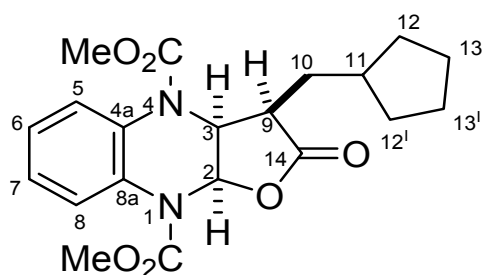
Berechnet für C₁₇H₂₀N₂O₆ (474.58): C, 65.80; H, 8.07; N, 5.90. Gefunden: C, 66.00; H, 8.20; N, 5.59.



3-Dodecyl-2-oxo-3,3a-dihydrofuro [2,3-*b*]chinoxalin-4,9(2*H*,9*aH*)-dicarbonsäuredimethylester (*trans* **22d):**

Weiterhin wurde *trans* **22d** als farbloser Feststoff isoliert (355 mg, 30 %); mp 100-101 °C.

22d *trans*): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, 3H, ³*J* = 6.7 Hz, CH₃), 1.24-1.38 (m, 18H, CH₂), 1.39-1.46 (m, 2H, CH₂), 1.60-1.85 (br m, 2H, CH₂), 2.42-2.47 (m, 1H, CH), 3.82 (br s, 3H, OCH₃), 3.86 (s, 3H, OCH₃), 5.49 (br, 1H, NCHCH), 6.70 (d, 1H, ³*J* = 8.7 Hz, 1H, NCHO), 7.21-7.26 (m, 2H, Ar), 7.31 (br, 1H, Ar), 7.52 (br, 1H, Ar). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 14.1 (CH₃), 22.7, 26.1, 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 29.7, 31.9 (CH₂), 41.8 (CH), 53.7, 53.9 (OCH₃), 59.7 (NCH), 86.0 (NCHO), 125.9, 126.2, 126.7 (CH_{Ar}), 130.4, 130.6 (C_{Ar}), 154.0, 154.1 (NCO), 175.0 (COO). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3413 (br, w), 2919 (s), 2849 (m), 1771 (s), 1716 (br, s), 1595 (w), 1508 (s), 1441 (m). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 474 ([M]⁺, 100), 387 (19), 291 (62), 235 (55), 145 (20). HRMS (EI): Berechnet für C₂₆H₃₈N₂O₆ ([M]⁺) 474.27244, Gefunden 474.27190.

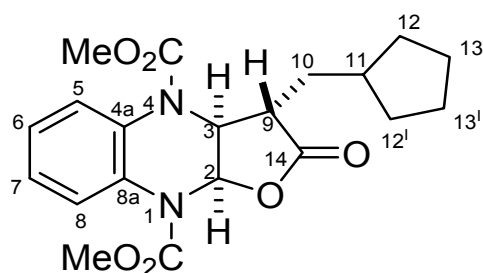


3-(Cyclopentylmethyl)-2-oxo-3,3a-dihydrofuro [2,3-*b*]chinoxalin-4,9(2*H*,9*aH*)-dicarbonsäuredimethylester (*cis* **22g):**

AAV11: Ausgehend von Chinoxalin **20a** (0.325 g, 2.50 mmol), 2-Methylcyclopentyl-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen **17i** (1.003 g, 3.50 mmol) und Methylchlorformiat (0.78 mL, 10.25 mmol) wurde *cis* **22g** als farbloser Feststoff isoliert (225 mg, 24 %); mp 174 °C.

22g *cis*): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.08 (m, 2H, H-12b,12'b), 1.43-1.65 (m, 6H, H-10,13,13'), 1.78 (m, 2H, H-12a,12'a), 2.16 (m, 1H, H-11), 2.76 (m, 1H, H-9), 3.85 (s, 3H, OMe), 3.76 (br s, 3H, OMe), 5.73 (br, 1H, H-3), 6.92 (d, 1H, ³*J*_{2,3} = 8.2 Hz, H-2), 7.17-7.23 (m, 2H, Ar), 7.27 (br, 1H, Ar), 7.44 (br, 1H, Ar). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 25.0, 25.1 (C-13,13'), 31.6 (C-10), 32.4, 32.5 (C-12,12'), 37.1 (C-11), 42.1 (C-9), 53.7 (br, OMe), 53.8

(OMe), 59.0 (C-3), 86.4 (C-2), 125.6, 126.3 (CH_{Ar}), 126.5, 126.8 (br, CH_{Ar}), 153.5, 155.0 (NCO), 174.5 (C-14). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3427 (br, w), 2955 (m), 2867 (w), 1785 (s), 1719 (s), 1594 (m), 1506 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 388 ([M]⁺, 100), 291 (97), 235 (43), 189 (20), 145 (23). Anal. Berechnet für C₂₀H₂₄N₂O₆ (388.41): C, 61.84; H, 6.23; N, 7.21. Gefunden: C, 61.90; H, 6.38; N, 6.90.



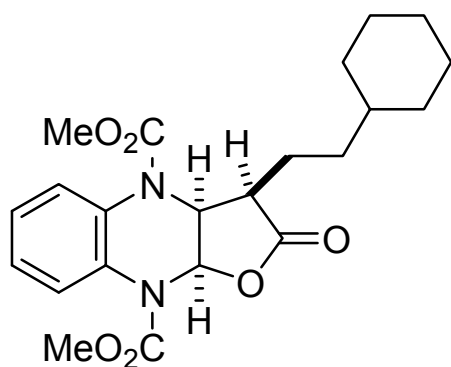
3-(Cyclopentylmethyl)-2-oxo-3,3a-dihydrofuro

[2,3-*b*]chinoxalin-4,9(2*H*,9*aH*)-

dicarbonsäuredimethylester (*trans* 22g):

Weiterhin wurde *trans* **22g** als farbloser Feststoff isoliert (315 mg, 32 %); mp 129 °C.

22g *trans*): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.97-1.09 (m, 2H, H-12b,12'b), 1.48-1.82 (m, 8H, H-10,12a,12'a,13,13'), 2.06 (br m, 1H, H-11), 2.43 (m, 1H, H-9), 3.80 (br s, 3H, OMe), 3.85 (s, 3H, OMe), 5.50 (br, 1H, H-3), 6.69 (d, 1H, ³J_{2,3} = 8.5 Hz, H-2), 7.19-7.24 (m, 2H, Ar), 7.30 (br, 1H, Ar), 7.51 (br, 1H, Ar). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 25.0, 25.1 (C-13,13'), 31.8, 32.9 (C-12,12'), 36.3 (C-10), 36.7 (C-11), 40.9 (C-9), 53.7 (br, OMe), 53.9 (OMe), 60.1 (C-3), 86.0 (C-2), 125.9, 126.2 (CH_{Ar}), 126.3 (br, CH_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 154.0 (NCO), 154.1 (br, NCO), 175.2 (C-14). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3421 (br, w), 2958 (m), 2870 (w), 1787 (s), 1725 (s), 1593 (m), 1507 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 388 ([M]⁺, 99), 291 (100), 235 (45), 189 (25), 145 (28). Anal. Berechnet für C₂₀H₂₄N₂O₆ (388.41): C, 61.84; H, 6.23; N, 7.21. Gefunden: C, 62.16; H, 6.43; N, 6.84.



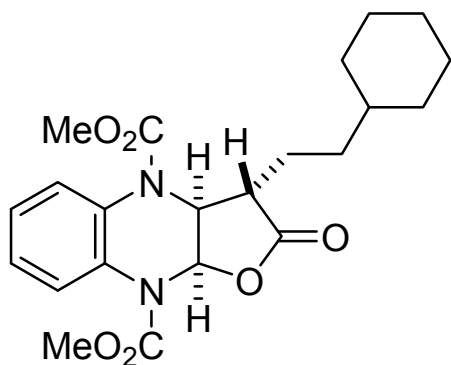
3-(2-Cyclohexylethyl)-2-oxo-3,3a-dihydrofuro [2,3-

***b*]chinoxalin-4,9(2*H*,9*aH*)-**

dicarbonsäuredimethylester (*cis* 22h):

AAV11: Ausgehend von Chinoxalin **20a** (0.325 g, 2.50 mmol), 4-Cyclohexyl-1,1-bis(trimethylsilyloxy)but-1-en **17j** (1.100 g, 3.50 mmol) und Methylchlorformiat (0.78 mL, 10.25 mmol) wurde *cis* **22h** als farbloser Feststoff isoliert (123 mg, 12 %); mp 115-116 °C.

22h cis): ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.75-1.01 (m, 2H, CH_2), 1.05-1.38 (m, 6H, CH_2), 1.53-1.77 (m, 7H, CH, CH_2), 2.61-2.75 (br m, 1H, CH), 3.78 (br s, 3H, OCH_3), 3.86 (s, 3H, OCH_3), 5.75 (br, 1H, NCHCH), 6.93 (d, 1H, $^3J = 7.9$ Hz, 1H, NCHO), 7.20-7.23 (m, 2H, Ar), 7.31 (br, 1H, Ar), 7.44 (br, 1H, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 21.3, 23.1, 26.3, 33.0, 33.2, 37.0 (CH_2), 37.7(CH), 43.1 (CH_2), 43.5 (CH), 53.8, 53.9 (OCH_3), 58.8 (NCH), 86.5 (NCHO), 125.7, 126.4, 126.9 (CH_{Ar}), 130.5, 131.1 (C_{Ar}), 153.6, 155.0 (NCO), 174.4 (COO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3420 (br, m), 2920 (s), 2851 (s), 1773 (s), 1717 (br, s), 1597 (w), 1508 (s), 1440 (s), 1338 (br, s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 416 ($[\text{M}]^+$, 100), 388 (3), 291 (11), 235 (26), 145 (17). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$ ($[\text{M}]^+$) 416.19419, Gefunden 416.19437. Anal. Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$ (416.47): C, 63.45; H, 6.78; N, 6.73. Gefunden: C, 64.11; H, 7.07; N, 6.44.



3-(2-Cyclohexylethyl)-2-oxo-3,3a-dihydrofuro [2,3-b]chinoxalin-4,9(2H,9aH)-dicarbonsäuredimethylester (*trans* 22h):

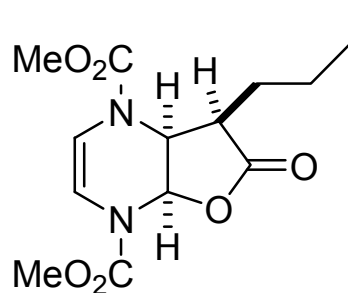
Weiterhin wurde *trans* 22h als farbloser Feststoff isoliert (258 mg, 25 %); mp 128-130 °C.

22h trans): ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.75-1.00 (m, 2H, CH_2), 1.05-1.39 (m, 6H, CH_2), 1.51-1.78 (m, 6H, CH_2), 1.80-1.99 (br m, 1H, CH), 2.33-2.47 (m, 1H, CH), 3.81 (br s, 3H, OCH_3), 3.86 (s, 3H, OCH_3), 5.49 (br, 1H, NCHCH), 6.70 (d, 1H, $^3J = 8.8$ Hz, 1H, NCHO), 7.20-7.24 (m, 2H, Ar), 7.33 (br, 1H, Ar), 7.52 (br, 1H, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 21.3, 26.2, 26.5, 33.2, 33.5, 37.0 (CH_2), 37.2, 41.9 (CH), 43.1 (CH_2), 53.6, 53.9 (OCH_3), 59.6 (NCH), 86.1 (NCHO), 125.9, 126.2, 126.5 (CH_{Ar}), 130.4, 130.6 (C_{Ar}), 154.0 (NCO), 175.0 (COO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3448 (br, m), 2923 (s), 2852 (m), 1771 (s), 1716 (br, s), 1593 (w), 1507 (s), 1441 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 416 ($[\text{M}]^+$, 100), 357 (3), 291 (11), 235 (27), 188 (30), 145 (16). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$ ($[\text{M}]^+$) 416.19419, Gefunden 416.19472.

4.2.5.2 Synthesen von 6-Oxo-7,7a-dihydrofuro[3,2-*b*]pyrazinen:

AAV12: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen **22i-n**):

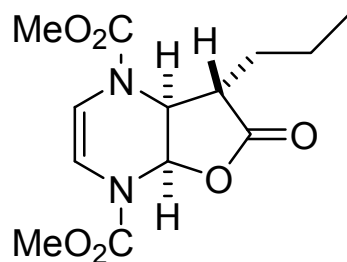
Zu einer Lösung des Pyrazins **21** (1.0 Äquiv.) in Dichlormethan (20 mL/mmol) werden bei 20 °C das 1,1-Bis(trimethylsiloxy)keten acetal (1.4 Äquiv.) und Methylchlorformiat (4.0 Äquiv.) gegeben. Die Lösung wird 12h bei 20 °C gerührt und anschließend bei vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Heptan/Ethylacetat 20:1 3:1).



7-Propyl-6-oxo-7,7a-dihydrofuro [3,2-*b*]pyrazin-1,4(4a*H*,6*H*)-dicarbonsäuredimethylester (*cis* **22j**):

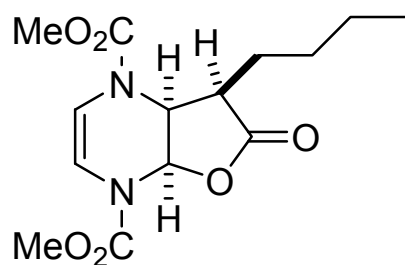
AAV12: Ausgehend von Pyrazin **21** (0.200 g, 2.50 mmol), 2-Propyl-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen **17c** (0.863 g, 3.50 mmol) und Methylchlorformiat (0.78 mL, 10.25 mmol) wurde *cis* **22j** als farbloser Feststoff isoliert (196 mg, 26 %); mp 71-72 °C.

22j *cis*): ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.92 (t, 3H, 3J = 7.3 Hz, CH_3), 1.39-1.71 (m, 4H, CH_2), 2.83 (br m, 1H, CH), 3.82 (s, 3H, OCH_3), 3.85 (s, 3H, OCH_3), 5.28 (br, 1H, NCHCH), 6.27 (br, 3H, CH). ^{13}C NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 13.9 (CH_3), 20.5, 28.4 (CH_2), 42.3 (CH), 53.9, 54.0 (OCH_3), 81.7 (br, NCHO), 110.6 (CH), 153.1 (NCO), 174.7 (COO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3545 (br, w), 3138 (m), 2960 (br, s), 2874 (s), 1783 (br, s), 1717 (br, s), 1540 (w), 1438 (br, s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 298 ($[\text{M}]^+$, 27), 198 (15), 185 (61), 139 (49), 95 (43), 59 (100). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$ ($[\text{M}]^+$) 298.11594, Gefunden 298.11537. Anal. Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$ (298.29): C, 52.34; H, 6.08; N, 9.39. Gefunden: C, 51.83; H, 6.09; N, 8.84.


7-Propyl-6-oxo-7,7a-dihydrofuro [3,2-*b*]pyrazin-
1,4(4*aH*,6*H*)-dicarbonsäuredimethylester (*trans* 22j):

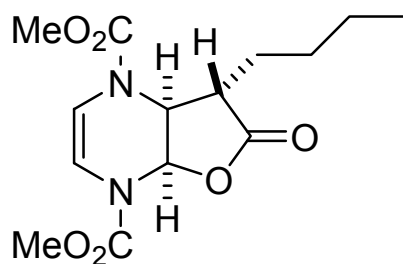
Weiterhin wurde *trans* 22j als farbloses Öl isoliert (299 mg, 40 %).

22j *trans*): ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.97 (t, 3H, 3J = 7.0 Hz, CH_3), 1.45-1.64 (m, 2H, CH_2), 1.71-1.81 (m, 2H, CH_2), 2.91 (br m, 1H, CH), 3.81 (s, 3H, OCH_3), 3.85 (s, 3H, OCH_3), 4.66 (br, 1H, NCHCH), 6.24 (br, 3H, CH). ^{13}C NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 13.9 (CH_3), 19.7, 30.6 (CH_2), 45.0, 46.2 (br, CH), 53.7, 54.0 (OCH_3), 57.1 (br, NCH), 80.5 (NCHO), 108.8 (br, CH), 152.7 (NCO), 153.0 (br, NCO), 174.8 (COO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3546 (br, w), 3160 (s), 2960 (br, s), 2875 (s), 1785 (br, s), 1717 (br, s), 1540 (w), 1443 (br, s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 298 ($[\text{M}]^+$, 73), 198 (12), 185 (100), 139 (68), 95 (48). Anal. Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$ (298.29): C, 52.34; H, 6.08; N, 9.39. Gefunden: C, 52.06; H, 6.19; N, 9.19.


7-Butyl-6-oxo-7,7a-dihydrofuro [3,2-*b*]pyrazin-
1,4(4*aH*,6*H*)-dicarbonsäuredimethylester (*cis* 22k):

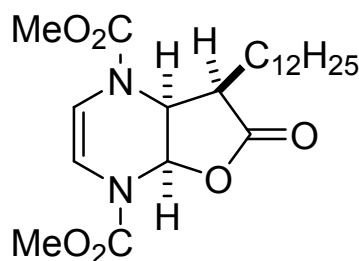
AAV12: Ausgehend von Pyrazin 21 (0.200 g, 2.50 mmol), 2-Butyl-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen 17y (0.912 g, 3.50 mmol) und Methylchlorformiat (0.78 mL, 10.25 mmol) wurde *cis* 22k als farbloses Öl isoliert (297 mg, 39 %).

22k *cis*): ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3H, 3J = 7.0 Hz, CH_3), 1.24-1.64 (m, 6H, CH_2), 2.82 (br m, 1H, CH), 3.82 (s, 3H, OCH_3), 3.85 (s, 3H, OCH_3), 5.29 (br, 1H, NCHCH), 6.27 (br, 3H, CH). ^{13}C NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 13.7 (CH_3), 22.5, 26.0, 29.4 (CH_2), 42.5 (CH), 53.8, 54.0 (OCH_3), 81.6 (br, NCHO), 110.6 (CH), 153.1 (NCO), 153.4 (br, NCO), 174.8 (COO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3545 (br, w), 3435 (br, w), 3137 (m), 2958 (br, s), 2871 (s), 1782 (br, s), 1716 (br, s), 1540 (w), 1444 (br, s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 312 ($[\text{M}]^+$, 100), 198 (19), 185 (83), 139 (46), 95 (23), 59 (21). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ ($[\text{M}]^+$) 312.13159, Gefunden 312.13136.


7-Butyl-6-oxo-7,7a-dihydrofuro [3,2-*b*]pyrazin-
1,4(4*aH*,6*H*)-dicarbonsäuredimethylester (*trans* **22k):**

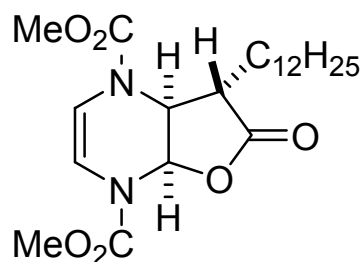
Weiterhin wurde *trans* **22k** als farbloses Öl isoliert (234 mg, 30 %).

22k *trans*): ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 (t, 3H, 3J = 7.0 Hz, CH_3), 1.25-1.63 (m, 4H, CH_2), 1.73-1.82 (m, 2H, CH_2), 2.90 (br m, 1H, CH), 3.81 (s, 3H, OCH_3), 3.85 (s, 3H, OCH_3), 4.68 (br, 1H, NCHCH), 6.24 (br, 3H, CH). ^{13}C NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 13.8 (CH_3), 22.5, 28.2, 28.4 (CH_2), 44.9, 46.5 (br, CH), 53.7, 54.0 (OCH_3), 56.9 (NCH), 80.5 (NCHO), 108.9 (br, CH), 152.7 (NCO), 153.0 (br, NCO), 174.8 (COO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3432 (br, s), 3140 (m), 2959 (s), 2863 (s), 1792 (br, s), 1734 (br, s), 1539 (w), 1437 (br, s), 1368 (br, s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 312 ($[\text{M}]^+$, 100), 268 (10), 185 (79), 139 (61), 95 (21), 59 (17). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ ($[\text{M}]^+$) 312.13159, Gefunden 312.13168. Anal. Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ (312.32): C, 53.84; H, 6.45; N, 8.97 Gefunden: C, 53.20; H, 6.42;


7-Dodecyl-6-oxo-7,7a-dihydrofuro [3,2-*b*]pyrazin-
1,4(4*aH*,6*H*)-dicarbonsäuredimethylester (*cis* **22l):**

AAV12: Ausgehend von Pyrazin **21** (0.200 g, 2.50 mmol), 2-Dodecyl-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen **17f** (1.304 g, 3.50 mmol) und Methylchlorformiat (0.78 mL, 10.25 mmol) wurde *cis* **22l** als farbloses Öl isoliert (214 mg, 20 %).

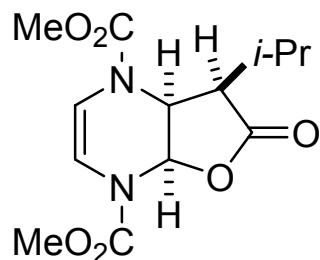
22l *cis*): ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 3H, 3J = 7.0 Hz, CH_3), 1.18-1.37 (m, 18H, CH_2), 1.37-1.55 (m, 2H, CH_2), 1.55-1.75 (m, 2H, CH_2), 2.81 (br m, 1H CH), 3.82 (s, 3H, OCH_3), 3.85 (s, 3H, OCH_3), 5.28 (br, 1H, NCHCH), 6.27 (br, 3H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 14.1 (CH_3), 22.7, 26.4, 27.3, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.6, 31.9, 33.8 (CH_2), 42.6, 42.8 (br, CH), 53.8, 54.0 (OCH_3), 81.6 (NCHO), 110.7 (CH), 153.1 (NCO), 153.4 (br, NCO), 174.8 (COO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3447 (br, w), 3144 (w), 2957 (m), 2920 (s), 2850 (s), 1763 (s), 1748 (s), 1678 (m), 1449 (s), 1349 (br, s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 424 ($[\text{M}]^+$, 100), 380 (1), 280 (3), 185 (40), 139 (28). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$ ($[\text{M}]^+$) 424.25679, Gefunden 424.25795.



7-Dodecyl-6-oxo-7,7a-dihydrofuro [3,2-*b*]pyrazin-1,4(4a*H*,6*H*)-dicarbonsäuredimethylester (*trans* **22l):**

Weiterhin wurde *trans* **22l** als farbloses Öl isoliert (275 mg, 26 %).

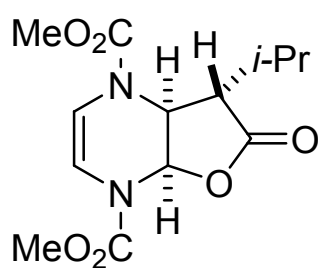
22l *trans*): ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 3H, 3J = 6.7 Hz, CH_3), 1.21-1.38 (m, 18H, CH_2), 1.45-1.67 (m, 2H, CH_2), 1.71-1.82 (m, 2H, CH_2), 2.89 (m, 1H CH), 3.81 (s, 3H, OCH_3), 3.85 (s, 3H, OCH_3), 4.67 (br, 1H, NCHCH), 6.23 (br, 3H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 14.1 (CH_3), 22.7, 26.3, 29.3, 29.3, 29.4, 29.6, 29.6, 29.7, 29.7, 29.7, 31.9 (CH_2), 45.1, 46.6 (br, CH), 53.7, 54.0 (OCH_3), 56.9 (NCH), 80.5 (NCHO), 108.9 (br, CH), 152.7 (NCO), 153.0 (br, NCO), 174.8 (COO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3140 (w), 2924 (s), 2854 (s), 1790 (s), 1724 (br, s), 1540 (w), 1444 (s), 1344 (br, s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 424 ($[\text{M}]^+$, 100), 380 (5), 281 (4), 185 (20), 139 (15). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$ ($[\text{M}]^+$) 424.25679, Gefunden 424.25793.



7-*iso*-Propyl-6-oxo-7,7a-dihydrofuro [3,2-*b*]pyrazin-1,4(4a*H*,6*H*)-dicarbonsäuredimethylester (*cis* **22m):**

AAV12: Ausgehend von Pyrazin **21** (0.200 g, 2.50 mmol), 2-*iso*-Propyl-1,1-bis(trimethylsilyloxy)ethen **17z** (0.616 g, 3.50 mmol) und Methylchlorformiat (0.78 mL, 10.25 mmol) wurde *cis* **22m** als farbloser Feststoff isoliert (265 mg, 35 %); mp 92-93 °C.

22m *cis*): ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.94 (d, 3H, 3J = 7.0 Hz, CH_3), 1.13 (d, 3H, 3J = 7.0 Hz, CH_3), 1.96 (br s, 1H, CH), 2.79 (br s, 1H, CH), 3.79 (s, 3H, OCH_3), 3.82 (s, 3H, OCH_3), 5.25 (br, 1H, NCHCH), 6.25-6.18 (br, 3H, CH). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 8.5, 23.0 (CH_3), 25.0, 48.5 (CH), 53.8, 53.9 (OCH_3), 54.4 (NCH), 81.2 (NCHO), 110.2 (CH), 110.8 (br, CH), 153.0 (NCO), 153.4 (br, NCO), 173.1 (COO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3434 (br, m), 3137 (w), 2965 (m), 1780 (s), 1728 (br, s), 1442 (s), 1337 (br, s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 298 ($[\text{M}]^+$, 92), 211 (24), 198 (45), 185 (100), 139 (67). Anal. Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$ (298.29): C, 52.34; H, 6.08; N, 9.39. Gefunden: C, 52.24; H, 6.10; N, 9.20.



7-iso-Propyl-6-oxo-7,7a-dihydrofuro [3,2-*b*]pyrazin-1,4(4a*H*,6*H*)-dicarbonsäuredimethylester (*trans* **22m):**

Weiterhin wurde *trans* **22m** als farbloser Feststoff isoliert (146 mg, 20 %). mp 102-103 °C.

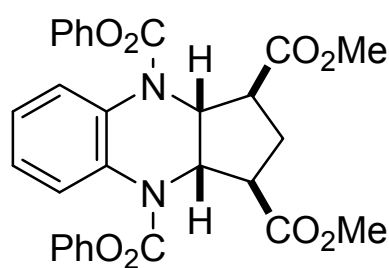
22m *trans*):

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.04 (d, 3H, 3J = 7.0 Hz, CH_3), 1.12 (d, 3H, 3J = 7.0 Hz, CH_3), 2.17 (br s, 1H, CH), 2.75 (br s, 1H, CH), 3.77 (br s, 3H, OCH_3), 3.80 (s, 3H, OCH_3), 4.79 (br, 1H, NCHCH), 6.30-6.05 (br, 3H, CH). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 18.9, 19.7 (CH_3), 27.7 (CH), 50.1, 52.1 (br, CH), 53.5, 53.9 (OCH_3), 54.6, 55.4 (NCH), 80.5 (NCHO), 108.7 (br, CH), 152.6 (NCO), 152.9 (br, NCO), 173.7 (COO). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3434 (br, w), 3139 (w), 2964 (m), 1783 (s), 1727 (br, s), 1683 (m), 1441 (s), 1347 (br, s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 298 ($[\text{M}]^+$, 100), 211 (40), 198 (15), 185 (74), 139 (60). Anal. Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$ (298.29): C, 52.34; H, 6.08; N, 9.39. Gefunden: C, 52.14; H, 6.08; N, 9.05.

4.2.6 Reaktionen von 1,5-Bis(silylenolethern) mit Iminiumsalzen:

AAV13: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen **24a-d**):

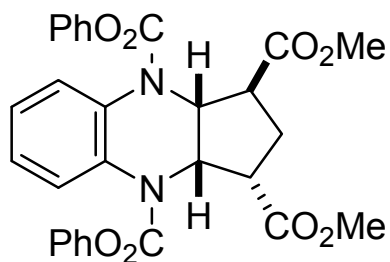
Zu einer Lösung aus Chinoxalin **20a-c** bzw. Pyrazin **21** (1.0 Äquiv.) und dem 1,5-Bis(silylenolether) (1.4 Äquiv.) in Dichlormethan (10.0 mL/mmol **20/21**) wird bei 0 °C tropfenweise der Chlorameisensäureester (3.0 Äquiv.) hinzu gegeben. Die Reaktion wird 2h bei 0 °C und weitere 12 h bei 20 °C gerührt. Anschließend entfernt man das Lösemittel bei vermindertem Druck und reinigt das Rohprodukt mittels Säulechromatographie (Kieselgel, Heptan/Ethylacetat 2:1).



1,3-Dimethyl 4,9-diphenyl 1,2,3,9a-tetrahydro-9aH-cyclopenta[b]chinoxalin-1,3,4,9-tetracarboxylat (**24a**):

AAV13: Ausgehend von Chinoxalin **20a** (521 mg, 4.00 mmol), 1,5-Dimethoxy-1,5-bis(trimethylsilyloxy)-penta-1,4-dien **23** (1.70 g, 5.60 mmol), Phenylchlorformiat (1.88 g, 12.00 mmol) und CH₂Cl₂ (40 mL) wurde *exo cis* **24a** als weißer Feststoff isoliert (532 mg, 25 %); mp 73-75 °C.

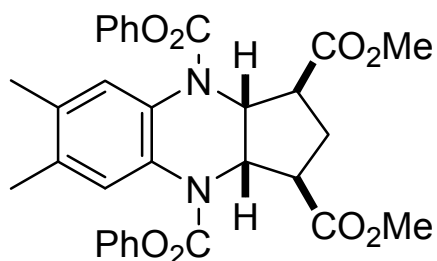
exo cis **24a**: ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.85-1.95 (m, 2H, CH₂), 3.02 (br m, 2H, CHCO), 3.71 (m, 6H, OCH₃, Rotamere), 5.75 (br m, 2H, NCH), 7.20-7.40 (m, 20H, Ar, Rotamere). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 31.1, 31.9 (CH₂, Rotamere), 47.3 (br, CHCO), 52.1 (COOCH₃), 61.0 (br, NCH), 121.4, 125.7, 126.0 (br, CH_{Ar}), 129.4 (CH_{Ar}), 129.6, 132.8 (br, C_{Ar}), 151.1 (br, NCO), 170.8 (br, COOCH₃). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3068 (w), 2952 (br, w), 1720 (br, s), 1495 (m), 1322 (br, m), 1193 (br, s), 1024 (m), 747 (br, m). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 530 ([M]⁺, 43), 437 (51), 377 (25), 345 (10), 283 (14), 225 (5), 197 (3), 94 (29), 44 (100). Anal. Calcd für C₂₉H₂₆N₂O₈ (530.53): C 65.65, H 4.94, N 5.28; Gefunden: C 65.65, H 5.13, N 4.96.



1,3-Dimethyl 4,9-diphenyl 1,2,3,9a-tetrahydro-9aH-cyclopenta[b]chinoxalin-1,3,4,9-tetracarboxylat (24a**):**

Weiterhin wurde *trans* **24a** als weißer Feststoff isoliert (241 mg, 11 %); mp 70 °C.

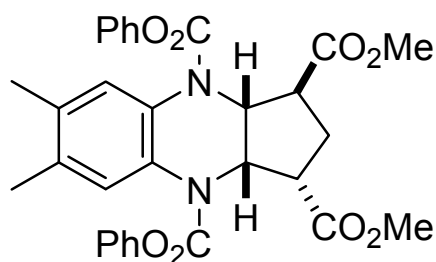
trans **24a**: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1.97-2.05 (m, 2H, CH_2), 2.57 (br m, 1H, CHCO), 2.66 (br m, 1H, CHCO), 3.74 (m, 6H, OCH_3 , Rotamere), 5.63 (br m, 2H, NCH), 7.15-7.28 (m, 20H, Ar, Rotamere). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 31.9 (br, CH_2), 46.6 (br, CHCO), 52.2, 52.4 (COOCH_3 , Rotamere), 62.9 (br, NCH), 121.4, 121.5, 125.8 (CH_{Ar}), 126.1 (br, C_{Ar}), 126.4 (br, CH_{Ar}), 129.5 (CH_{Ar}), 131.4, 131.9, 132.7 (br, C_{Ar}), 150.8 (br, NCO), 171.7 (br, COOCH_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3069 (w), 2954 (br, w), 2855 (br, w), 1717 (br, s), 1504 (m), 1321 (br, s), 1192 (br, s), 1023 (m), 746 (br, s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 530 ($[\text{M}]^+$, 1), 437 (3), 377 (1), 279 (1), 178 (3), 129 (6), 83 (24), 57 (41), 44 (100).



1,3-Dimethyl 4,9-diphenyl 1,2,3,9a-tetrahydro-6,7-dimethyl-9aH-cyclopenta[b]chinoxalin-1,3,4,9-tetracarboxylat (24b**):**

AAV13: Ausgehend von Chinoxalin **20b** (632 mg, 4.00 mmol), 1,5-Dimethoxy-1,5-bis(trimethylsilyloxy)-penta-1,4-dien **23** (1.70 g, 5.60 mmol), Phenylchlorformiat (1.88 g, 12.00 mmol) und CH_2Cl_2 (40 mL) wurde *exo cis* **24b** als weißer Feststoff isoliert (564 mg, 25 %); mp 78-80 °C.

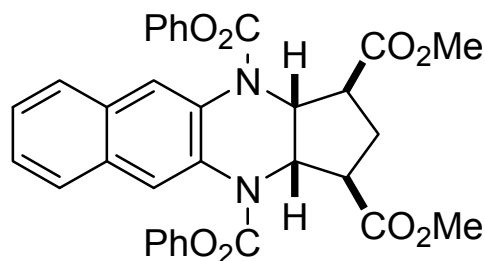
exo cis **24b**: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1.74-1.83 (m, 2H, CH_2), 2.23 (br s, 6H, 2x CH_3), 2.98 (br m, 2H, CHCO), 3.66 (m, 6H, OCH_3 , Rotamere), 5.69 (br m, 2H, NCH), 7.18-7.41 (m, 10H, Ar). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 19.8 (2x CH_3), 31.0 (br, CH_2), 47.4 (br, CHCO), 52.1 (COOCH_3), 60.9 (br, NCH), 121.5, 125.7 (CH_{Ar}), 126.8 (br, C_{Ar}), 126.9 (br, CH_{Ar}), 129.4 (CH_{Ar}), 130.3, 134.7 (br, C_{Ar}), 151.2 (br, NCO), 170.9 (br, COOCH_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3044 (w), 2951 (br, w), 1719 (br, s), 1592 (br, w), 1318 (br, m), 1192 (br, s), 1162 (br, s), 950 (br, m), 745 (br, m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 558 ($[\text{M}]^+$, 100), 465 (44), 433 (18), 405 (29), 373 (10), 343 (11), 311 (15), 279 (8), 225 (6), 167 (14), 149 (45), 127 (12). Anal. Calcd für $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_8$ (358.58): C 66.66, H 5.41, N 5.02; Gefunden: C 66.38, H 5.35, N 4.52.



1,3-Dimethyl 4,9-diphenyl 1,2,3,9a-tetrahydro-6,7-dimethyl-9aH-cyclopenta[b]chinoxalin-1,3,4,9-tetracarboxylat (24b**):**

Weiterhin wurde *trans* **24b** als farbloses Öl isoliert (618 mg, 28 %).

trans **24b**: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1.92-2.04 (br m, 2H, CH_2), 2.22 (br m, 6H, 2x CH_3 , Rotamere), 2.61-2.94 (br m, 1H, CHCO), 3.24-3.35 (br m, 1H, CHCO), 3.71 (m, 6H, OCH_3 , Rotamere), 5.65 (br m, 2H, NCH), 7.17-7.37 (m, 10H, Ar). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 19.7, 19.7 (CH_3), 31.0 (br, CH_2), 46.7 (br, CHCO), 52.1, 52.7 (COOCH_3), 62.8 (br, NCH), 121.4, 121.5, 125.7 (CH_{Ar}), 126.1 (br, C_{Ar}), 126.2 (br, CH_{Ar}), 129.5 (CH_{Ar}), 130.0, 135.3 (br, C_{Ar}), 150.9 (br, NCO), 171.6 (br, COOCH_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3065 (br, w), 2951 (br, w), 1718 (br, s), 1591 (w), 1396 (br, m), 1316 (br, m), 1193 (br, s), 1159 (br, s), 743 (br, m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 558 ($[\text{M}]^+$, 100), 465 (86), 433 (19), 405 (36), 343 (15), 311 (24), 285 (11), 257 (8), 197 (10), 149 (35), 83 (64). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_8$ ($[\text{M}]^+$) 558.19967, Gefunden 558.20032.

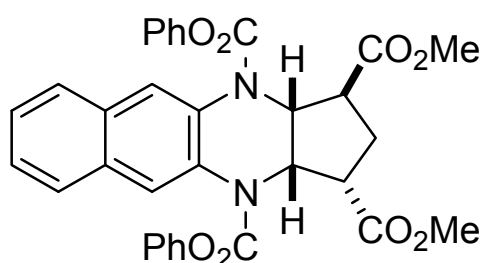


1,3-Dimethyl 4,11-diphenyl 1,2,3,11a-tetrahydro-11aH-benzo[g]cyclopenta[b]chinoxalin-1,3,4,11-tetracarboxylat (24c**):**

AAV13: Ausgehend von Chinoxalin **20c** (360 mg, 2.00 mmol), 1,5-Dimethoxy-1,5-bis(trimethylsilyloxy)-penta-1,4-dien **23** (0.90 g, 2.80 mmol), Phenylchlorformiat (0.94 g, 6.00 mmol) und CH_2Cl_2 (20 mL) wurde *exo cis* **24c** als gelber Feststoff isoliert (175 mg, 15 %); mp 80-84 °C.

exo cis **24c**: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1.82-1.89 (m, 2H, CH_2), 3.03 (br m, 2H, CHCO), 3.71 (m, 6H, OCH_3 , Rotamere), 5.80 (br m, 2H, NCH), 7.22-7.92 (m, 16H, Ar, Rotamere). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 31.0, 31.9 (CH_2 , Rotamere), 47.5 (br, CHCO), 52.1 (COOCH_3), 60.0 (br, NCH), 121.6, 124.6 (br, CH_{Ar}), 125.9 (br, C_{Ar}), 126.4, 127.7, 129.4 (CH_{Ar}), 131.0, 131.3 (br, C_{Ar}), 151.2 (br, NCO), 170.9 (br, COOCH_3). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3061 (br, w), 2951 (br, w), 1720 (br, s), 1479 (m), 1297 (br, m), 1190 (br, s), 1162 (br, s), 968 (br, m), 744 (br, s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 580 ($[\text{M}]^+$, 100), 487 (87), 455 (24), 427 (44),

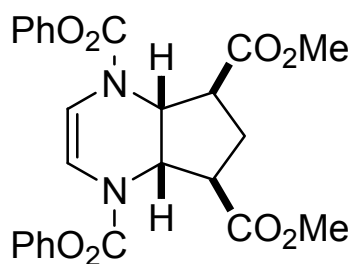
395 (19), 365 (16), 333 (28), 247 (12), 151 (13), 94 (60). HRMS (EI): Berechnet für $C_{33}H_{28}N_2O_8$ ($[M]^+$) 580.18402, Gefunden 580.18548.



1,3-Dimethyl 4,11-diphenyl 1,2,3,11a-tetrahydro-11aH-benzo[g]cyclopenta[b]chinoxalin-1,3,4,11-tetracarboxylat (24c):

Weiterhin wurde *trans* **24c** als gelber Feststoff isoliert (264 mg, 23 %); mp 69-72 °C.

trans **24c**: 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1.99-2.17 (m, 2H, CH_2), 2.61-2.75 (br m, 1H, CHCO), 3.38-3.65 (br m, 1H, CHCO), 3.79 (m, 6H, OCH_3 , Rotamere), 5.75 (br m, 2H, NCH), 7.20-8.16 (m, 16H, Ar, Rotamere). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 30.6, 31.9 (CH_2 , Rotamere), 46.9 (br, CHCO), 52.3, 52.5 ($COOCH_3$, Rotamere), 62.0 (br, NCH), 121.5, 121.5, 121.5, (CH_{Ar} , Rotamere), 124.6 (br, CH_{Ar}), 126.6, 126.7 (br, C_{Ar}), 127.2, 127.6, 129.5 (CH_{Ar}), 129.6, 129.9, 131.5 (br, C_{Ar}), 151.0, 151.1 (NCO, Rotamere), 171.7, 172.6 ($COOCH_3$, Rotamere). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3061 (br, w), 2953 (br, w), 1719 (br, s), 1396 (m), 1312 (br, m), 1285 (br, m), 1235 (br, m), 1191 (br, s), 745 (br, m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 580 ($[M]^+$, 71), 487 (100), 455 (16), 427 (34), 395 (11), 365 (13), 333 (28), 247 (8), 151 (8), 94 (48). HRMS (EI): Berechnet für $C_{33}H_{28}N_2O_8$ ($[M]^+$) 580.18402, Gefunden 580.18525.

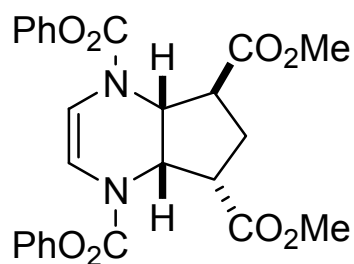


5,7-Dimethyl 1,4-diphenyl 5,6,7,7a-tetrahydro-4aH-cyclopenta[b]pyrazin-1,4,5,7-tetracarboxylat (24d):

AAV13: Ausgehend von Pyrazin **21** (320 mg, 4.00 mmol), 1,5-Dimethoxy-1,5-bis(trimethylsilyloxy)-penta-1,4-dien **23** (1.70 g, 5.60 mmol), Phenylchlorformiat (1.88 g, 12.00 mmol) und CH_2Cl_2 (40 mL) wurde *exo cis* **24d** als weißer Feststoff isoliert (140 mg, 7 %); mp 186-189 °C.

exo cis **24d**: 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1.89-2.19 (m, 2H, CH_2), 3.08 (br m, 2H, CHCO), 3.68 (m, 6H, OCH_3 , Rotamere), 5.12 (br m, 2H, NCH), 6.46 (br m, 2H, CH), 7.11-7.41 (m, 9H, Ar, Rotamere). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 30.1 (br, CH_2), 45.9 (br, CHCO), 52.4 ($COOCH_3$), 57.7, 59.3 (NCH), 115.0 (br, C), 121.5, 125.9 (br, CH_{Ar}), 129.5

(CH_{Ar}), 150.5 (br, NCO), 172.2 (br, COOCH₃). IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3068 (br, w), 2954 (w), 1715 (br, s), 1592 (w), 1418 (m), 1321 (br, m), 1190 (br, s), 1071 (br, m), 744 (br, m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 480 ([M]⁺, 100), 449 (7), 387 (26), 355 (10), 327 (12), 299 (11), 256 (6), 207 (7), 179 (6), 149 (5), 111 (14). Anal. Berechnet für C₂₅H₂₄N₂O₈ (480.47): C 62.49, H 5.03, N 5.83; Gefunden: C 62.06, H 5.08, N 5.37.



5,7-Dimethyl 1,4-diphenyl 5,6,7,7a-tetrahydro-4aH-cyclopenta[b]pyrazin-1,4,5,7-tetracarboxylat (24d):

Weiterhin wurde *trans* **24d** als weißer Feststoff isoliert (184 mg, 10 %); mp 56-58 °C.

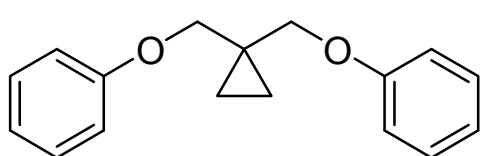
trans **24d**: ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.90-1.99 (m, 2H, CH₂), 2.22-2.50 (br m, 1H, CHCO), 3.20-3.49 (br m, 1H, CHCO), 3.70 (m, 6H, OCH₃, Rotamere), 4.95 (br m, 2H, NCH), 6.41 (br m, 2H, CH), 7.12-7.38 (m, 10H, Ar, Rotamere). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 29.7 (br, CH₂), 46.4 (br, CHCO), 52.4, 52.6 (COOCH₃), 57.3, 58.3 (NCH), 115.0 (br, C), 121.5, 126.0, 126.1 (br, CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 150.9 (br, NCO), 172.8 (br, COOCH₃). IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3061 (br, w), 2954 (br,w), 1718 (br, s), 1593 (br, w), 1421 (m), 1324 (s), 1193 (br, s), 746 (br, s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 480 ([M]⁺, 100), 449 (10), 387 (59), 327 (19), 299 (11), 233 (10), 168 (34). HRMS (EI): Berechnet für C₂₅H₂₄N₂O₈ ([M]⁺) 480.15272, Gefunden 480.15160.

4.2.7 Synthese von Heterospiranen

4.2.7.1 Reaktionen von 1,1-Bis(tosyloxy)cycloalkanen mit Mononucleophilen

AAV14: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen **29a-e**:

Eine Lösung aus dem entsprechenden 1,1-Bis(tosyloxy)cycloalkan **27a,b** (1.0 Äquiv.), Natriumhydroxid (2.3 Äquiv.), dem entsprechenden Mononucleophil (2.3 Äquiv.) und DMF (20.0 mL/mmol **27**) wird in einem ACE-Druckrohr 16h auf 160 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur versetzt man mit Wasser und extrahiert mit Dichlormethan (3x30 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Heptan/Ethylacetat 5:1).



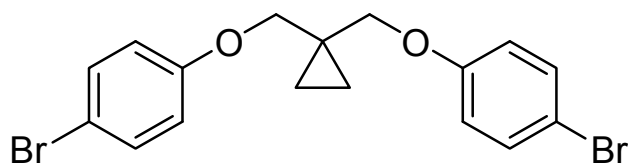
1,1-Bis(phenyloxymethyl)cyclopropan (**29a**):

AAV14: Ausgehend von 1,1-

Bis(tosyloxy)cyclopropan **27a** (205 mg, 0.50 mmol),

NaOH (46 mg, 1.15 mmol), Phenol **28a** (102 mg, 1.10 mmol) und DMF (10 mL) wurde **29a** als farbloser Feststoff isoliert (56 mg, 59 %); mp 70 °C.

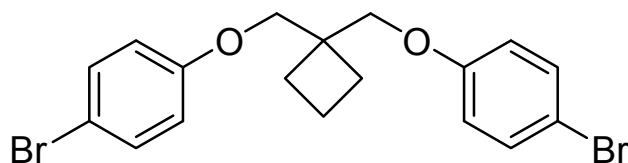
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.75 (s, 4H, CH_2), 3.98 (s, 4H, OCH_2), 6.88-6.95 (m, 6H, Ar), 7.23-7.28 (m, 4H, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 9.0 ($2\times\text{CH}_2$), 20.6 (C), 71.3 ($2\times\text{OCH}_2$), 114.6 ($4\times\text{CH}_{\text{Ar}}$), 120.7 ($2\times\text{CH}_{\text{Ar}}$), 129.5 ($4\times\text{CH}_{\text{Ar}}$), 159.1 ($2\times\text{C}_{\text{Ar}}$). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3029 (w), 2915 (w), 2867 (w), 1593 (br, m), 1486 (m), 1230 (br, s), 1157 (m), 1032 (br, s), 950 (br, m), 753 (br, s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 254 ($[\text{M}]^+$, 47), 226 (22), 161 (65), 131 (16), 107 (88), 94 (52), 77 (65), 67 (100). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ($[\text{M}]^+$) 254.13013, Gefunden 254.13025.



1,1-Bis((4-bromophenyl-oxy)methyl)cyclopropan (29b):

AAV14: Ausgehend von 1,1-Bis(tosyloxy)cyclopropan **27a** (411 mg, 1.00 mmol), NaOH (92 mg, 2.30 mmol), 4-Bromphenol **28b** (398 mg, 2.30 mmol) und DMF (10 mL) wurde **29b** als farbloser Feststoff isoliert (230 mg, 56 %); mp 80-82 °C.

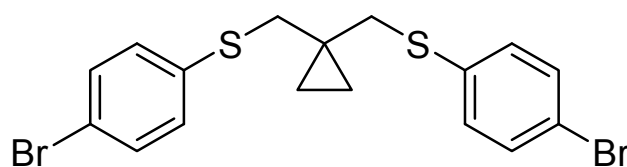
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.73 (s, 4H, CH_2), 3.91 (s, 4H, OCH_2), 6.75 (m, 4H, Ar), 7.33 (m, 4H, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 9.0 (2x CH_2), 20.4 (C), 71.5 (2x OCH_2), 112.9 (2x C_{Ar}), 116.3 (4x CH_{Ar}), 132.2 (4x CH_{Ar}), 158.1 (2x C_{Ar}). IR (neat, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3069 (w), 3009 (w), 2912 (m), 2864 (w), 1575 (m), 1486 (s), 1459 (m), 1229 (br, s), 1031 (s), 949 (m), 827 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 412 ($[\text{M}]^+$, 37), 239 (77), 172 (67), 160 (100), 131 (34), 97 (18). Anal. Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_2$ (412.11): C 49.54, H 3.91; Gefunden: C 49.85, H 4.14.



1,1-Bis((4-bromophenyl-oxy)methyl)cyclobutan (29c):

AAV14: Ausgehend von 1,1-Bis(tosyloxy)cyclobutan **27b** (424 mg, 1.00 mmol), NaOH (92 mg, 2.30 mmol), 4-Bromphenol **28b** (398 mg, 2.30 mmol) und DMF (10 mL) wurde **29c** als farbloser Feststoff isoliert (276 mg, 65 %); mp 80-81 °C.

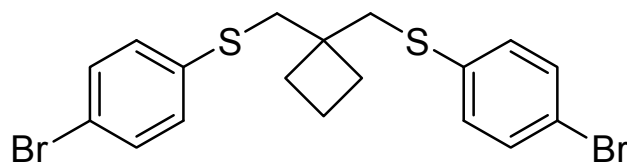
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.02 (m, 6H, CH_2), 3.99 (s, 4H, OCH_2), 6.79 (m, 4H, Ar), 7.34 (m, 4H, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 15.7 (CH_2), 26.1 (2x CH_2), 42.0 (C), 71.2 (2x OCH_2), 112.9 (2x C_{Ar}), 116.5 (4x CH_{Ar}), 132.3 (4x CH_{Ar}), 158.4 (2x C_{Ar}). IR (neat, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3072 (w), 2930 (m), 2871 (br, w), 1590 (m), 1489 (s), 1454 (m), 1233 (br, s), 1169 (m), 1020 (br, m), 823 (m), 802 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 426 ($[\text{M}]^+$, 20), 254 (11), 187 (16), 174 (61), 157 (16), 131 (15), 81 (100). Anal. Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_2$ (426.14): C 50.73, H 4.26; Gefunden: C 50.82, H 3.94.



1,1-Bis((4-bromophenylthio)methyl)cyclopropan (29d):

AAV14: Ausgehend von 1,1-Bis(tosyloxy)cyclopropan **27a** (411 mg, 1.00 mmol), NaOH (92 mg, 2.30 mmol), 4-Bromthiophenol **28c** (435 mg, 2.30 mmol) und DMF (10 mL) wurde **29d** als farbloser Feststoff isoliert (322 mg, 72 %); mp 38 °C.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.53 (s, 4H, CH_2), 3.08 (s, 4H, SCH_2), 7.19 (m, 4H, Ar), 7.34 (m, 4H, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.2 (2x CH_2), 19.6 (C), 41.8 (2x SCH_2), 120.1 (2x C_{Ar}), 131.5 (4x CH_{Ar}), 131.9 (4x CH_{Ar}), 136.0 (2x C_{Ar}). IR (neat, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3076 (br, w), 3002 (w), 2917 (br, w), 1635 (br, w), 1473 (s), 1386 (m), 1092 (s), 1007 (s), 809 (br, s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 444 ($[\text{M}]^+$, 62), 376 (49), 257 (28), 190 (49), 176 (100), 148 (23), 109 (71), 67 (60). Anal. Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{S}_2$ (244.25): C 45.96, H 3.63; Gefunden: C 46.28, H 3.45.



1,1-Bis((4-bromophenylthio)methyl)cyclobutan (29e):

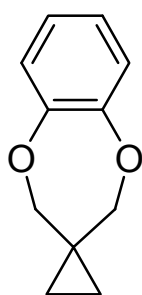
AAV14: Ausgehend von 1,1-Bis(tosyloxy)cyclobutan **27b** (424 mg, 1.00 mmol), NaOH (92 mg, 2.30 mmol), 4-Bromthiophenol **28c** (435 mg, 2.30 mmol) und DMF (10 mL) wurde **29e** als farbloses Öl isoliert (329 mg, 72 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.92 (m, 6H, CH_2), 3.21 (s, 4H, SCH_2), 7.16 (m, 4H, Ar), 7.32 (m, 4H, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 15.1 (CH_2), 31.2 (2x CH_2), 43.0 (2x SCH_2), 43.3 (C), 119.8 (2x C_{Ar}), 131.0 (4x CH_{Ar}), 131.9 (4x CH_{Ar}), 136.4 (2x C_{Ar}). IR (neat, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2976 (br, m), 2931 (br, m), 1473 (s), 1429 (br, w), 1386 (w), 1256 (br, w), 1092 (s), 1007 (s), 806 (br, m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 458 ($[\text{M}]^+$, 65), 271 (8), 241 (9), 190 (46), 161 (42), 147 (25), 122 (44), 81 (100). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{S}_2$ ($[\text{M}]^+$) 455.92112, Gefunden 455.92089.

4.2.7.2 Reaktionen von 1,1-Bis(tosyloxy)cycloalkanen mit Dinucleophilen

AAV15: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen **31a-h**) und **33a-d**):

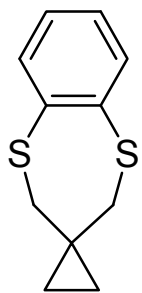
Eine Lösung aus dem entsprechenden 1,1-Bis(tosyloxy)cycloalkan **27a,b** (1.0 Äquiv.), Natriumhydroxid (2.3 Äquiv.), dem Diol **30/32** (1.05 Äquiv.) und DMF (20.0 mL/mmol **27**) wird in einem ACE-Druckrohr 16h auf 160 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur versetzt man mit Wasser und extrahiert mit Dichlormethan (3x30 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Heptan/Ethylacetat 5:1).



Benzo[6,7-a]-5,8-dioxaspiro[2.6]nonan (31a):

AAV15: Ausgehend von 1,1-Bis(tosyloxy)cyclopropan **27a** (205 mg, 0.50 mmol), NaOH (46 mg, 1.15 mmol), Brenzkatechin **30a** (58 mg, 0.53 mmol) und DMF (10 mL) wurde **31a** als farbloser Feststoff isoliert (57 mg, 65 %); mp 68 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.67 (s, 4H, 2xCH₂), 3.90 (s, 4H, 2xOCH₂), 6.94-6.97 (m, 2H, Ar), 6.99 (m, 2H, Ar). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 9.2 (2xCH₂), 23.0 (C), 78.3 (2xOCH₂), 122.1 (2xCH_{Ar}), 123.8 (2xCH_{Ar}), 151.4 (2xC_{Ar}). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3377 (br, m), 2924 (s), 2855 (s), 1596 (m), 1492 (s), 1456 (s), 1260 (br, m), 752 (br, m). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 176 ([M]⁺, 49), 148 (100), 121 (22), 110 (37), 80 (13), 67 (25), 52 (20). HRMS (EI): Berechnet für C₁₁H₁₂O₂ ([M]⁺) 176.08318, Gefunden 176.08285.

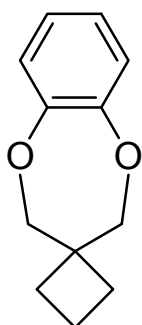


Benzo[6,7-a]-5,8-dithiaspiro[2.6]nonan (31b):

AAV15: Ausgehend von 1,1-Bis(tosyloxy)cyclopropan **27a** (205 mg, 0.50 mmol), NaOH (46 mg, 1.15 mmol), 1,2-Benzendithiol **30b** (75 mg, 0.53 mmol) und DMF (10 mL) wurde **31b** als farbloser Feststoff isoliert (80 mg, 77 %); mp 98-100 °C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.73 (s, 4H, 2xCH₂), 2.69 (s, 4H, 2xSCH₂), 7.19-7.26 (m, 2H, Ar), 7.65-7.68 (m, 2H, Ar). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 15.4

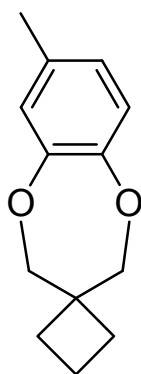
(2xCH₂), 24.4 (C), 43.8 (2xSCH₂), 128.2 (2xCH_{Ar}), 134.5 (2xCH_{Ar}), 151.4 (2xC_{Ar}). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3068 (w), 2990 (m), 2906 (m), 1443 (s), 1423 (m), 1257 (s), 1022 (m), 888 (m), 763 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 208 ([M]⁺, 100), 179 (31), 153 (80), 147 (28), 140 (51), 99 (27), 77 (13). HRMS (EI): Berechnet für C₁₁H₁₂S₂ ([M]⁺) 208.03749, Gefunden 208.03712.



Benzo[7,8-*a*]-6,9-dioxaspiro[3.6]decan (31c):

AAV15: Ausgehend von 1,1-Bis(tosyloxy)cyclobutan **27b** (212 mg, 0.50 mmol), NaOH (46 mg, 1.15 mmol), Brenzkatechin **30a** (58 mg, 0.53 mmol) und DMF (10 mL) wurde **31c** als farbloser Feststoff isoliert (76 mg, 80 %); mp 78 °C.

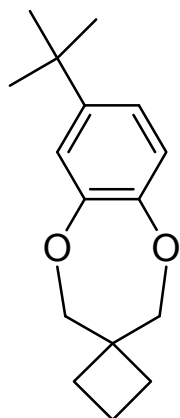
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.96 (m, 6H, 3xCH₂), 4.09 (s, 4H, 2xOCH₂), 6.88-6.92 (m, 4H, Ar). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 15.4 (CH₂), 27.3 (2xCH₂), 43.4 (C), 78.7 (2xOCH₂), 121.4 (2xCH_{Ar}), 123.3 (2xCH_{Ar}), 151.1 (2xC_{Ar}). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3073 (w), 2954 (s), 2861 (s), 1581 (m), 1494 (br, s), 1455 (s), 1253 (br, s), 1012 (br, s), 761 (br, s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 190 ([M]⁺, 75), 121 (90), 110 (100), 81 (89), 67 (16), 53 (21). Anal. Berechnet für C₁₂H₁₄O₂ (190.24): C 75.76, H 7.42; Gefunden: C 75.51, H 6.98.



2'-Methyl-benzo[7,8-*a*]-6,9-dioxaspiro[3.6]decan (31d):

AAV15: Ausgehend von 1,1-Bis(tosyloxy)cyclobutan **27b** (212 mg, 0.50 mmol), NaOH (46 mg, 1.15 mmol), 2-Hydroxy-4-methylphenol **30c** (65 mg, 0.53 mmol) und DMF (10 mL) wurde **31d** als farbloser Feststoff isoliert (61 mg, 60 %); mp 61-64 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.95 (m, 6H, 3xCH₂), 2.24 (s, 3H, CH₃), 4.04 (s, 2H, OCH₂), 4.05 (s, 2H, OCH₂), 6.68-6.85 (m, 3H, Ar). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 15.3 (CH₂), 20.5 (CH₃), 27.1 (2xCH₂), 43.4 (C), 78.7, 78.8 (OCH₂), 121.0, 121.8, 123.8 (CH_{Ar}), 133.1, 148.8, 151.1 (C_{Ar}). IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3030 (br, w), 2946 (br, w), 2856 (br, w), 1502 (s), 1453 (br, w), 1288 (br, m), 1261 (br, s), 1030 (br, s), 813 (br, m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 204 ([M]⁺, 58), 135 (60), 124 (100), 106 (9), 81 (43), 66 (17), 53 (10). HRMS (EI): Berechnet für C₁₃H₁₆O₂ ([M]⁺) 204.11448, Gefunden 204.11396.

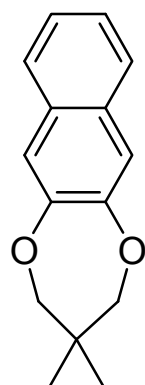


2'-tert-Butyl-benzo[7,8-a]-6,9-dioxaspiro[3.6]decan (31e):

AAV15: Ausgehend von 1,1-Bis(tosyloxy)cyclobutan **27b** (212 mg, 0.50 mmol), NaOH (46 mg, 1.15 mmol), 2-Hydroxy-4-tert-butylphenol **30d** (87 mg, 0.53 mmol) und DMF (10 mL) wurde **31e** als farbloser Feststoff isoliert (61 mg, 60 %); mp 53 °C.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.26 (s, 9H, 3xCH₃), 1.95 (m, 6H, 3xCH₂), 4.06 (s, 2H, 2xOCH₂), 4.08 (s, 2H, OCH₂), 6.85-6.98 (m, 3H, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 15.3 (CH₂), 27.2 (2xCH₂), 31.8 (3xCH₃), 34.2, 43.5

(C), 78.6, 78.7 (OCH₂), 118.3, 120.1, 120.7 (CH_{Ar}), 146.6, 148.4, 150.2 (C_{Ar}). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3038 (w), 2953 (br, m), 2864 (br, w), 1503 (s), 1447 (br, w), 1286 (br, s), 1262 (s), 1016 (br, s), 879 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 246 ($[\text{M}]^+$, 42), 231 (48), 177 (13), 151 (100), 123 (10), 105 (7), 81 (22). HRMS (EI): Berechnet für C₁₆H₂₂O₂ ($[\text{M}]^+$) 246.16143, Gefunden 246.16076.

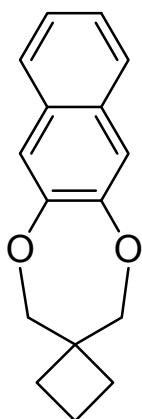


Naphtho[6,7-b]-5,8-dioxaspiro[2.6]nonan (31g):

AAV15: Ausgehend von 1,1-Bis(tosyloxy)cyclopropan **27a** (205 mg, 0.50 mmol), NaOH (46 mg, 1.15 mmol), 2,3-Dihydroxynaphthalen **30e** (58 mg, 0.53 mmol) und DMF (10 mL) wurde **31g** als farbloser Feststoff isoliert (87 mg, 77 %); mp 135 °C.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.71 (s, 4H, 2xCH₂), 3.98 (s, 4H, 2xOCH₂), 7.36 (m, 2H, Ar), 7.45 (s, 2H, Ar), 7.70 (m, 2H, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 9.3 (2xCH₂), 22.8 (C), 78.8 (2xOCH₂), 118.4 (2xCH_{Ar}), 125.0 (2xCH_{Ar}), 126.7

(2xCH_{Ar}), 130.8 (2xC_{Ar}), 151.5 (2xC_{Ar}). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3056 (br, w), 2990 (w), 2920 (br, w), 1497 (m), 1397 (m), 1268 (br, s), 1007 (br, s), 881 (br, s), 745 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 226 ($[\text{M}]^+$, 63), 198 (100), 171 (10), 160 (40), 131 (10), 114 (9), 102 (12). HRMS (EI): Berechnet für C₁₅H₁₄O₂ ($[\text{M}]^+$) 226.09883, Gefunden 226.09871.

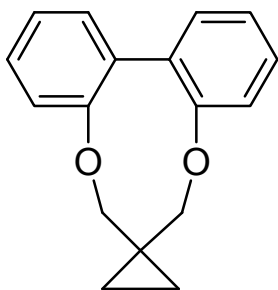


Naphtho[7,8-*b*]-6,9-dioxa-spiro[3.6]decan (31h**):**

AAV15: Ausgehend von 1,1-Bis(tosyloxy)cyclobutan **27b** (212 mg, 0.50 mmol), NaOH (46 mg, 1.15 mmol), 2,2'-Dihydroxy-biphenyl **30e** (84 mg, 0.53 mmol) und DMF (10 mL) wurde **31h** als farbloser Feststoff isoliert (97 mg, 81 %); mp 141-146 °C.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.99 (m, 6H, 3xCH₂), 4.15 (s, 4H, 2xOCH₂), 7.33 (m, 2H, Ar), 7.38 (s, 2H, Ar), 7.67 (m, 2H, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 15.4 (CH₂), 27.2 (2xCH₂), 43.5 (C), 79.0 (2xOCH₂), 117.6

(2xCH_{Ar}), 124.9 (2xCH_{Ar}), 126.7 (2xCH_{Ar}), 130.6 (2xC_{Ar}), 151.3 (2xC_{Ar}). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2953 (br, m), 2853 (m), 1727 (w), 1594 (w), 1500 (s), 1476 (s), 1269 (br, s), 1150 (m), 1015 (br, s), 746 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 240 ($[\text{M}]^+$, 39), 171 (30), 160 (100), 131 (7), 114 (14), 102 (13), 81 (19). HRMS (EI): Berechnet für C₁₆H₁₆O₂ ($[\text{M}]^+$) 240.11448, Gefunden 240.11462.

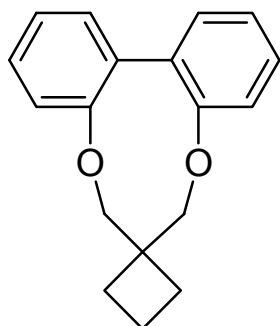


Dibenzo[6,7-*a*],[8,9-*a*]-5,10-dioxa-spiro[2.8]undecan (33a**):**

AAV15: Ausgehend von 1,1-Bis(tosyloxy)cyclopropan **27a** (205 mg, 0.50 mmol), NaOH (46 mg, 1.15 mmol), 2,2'-Dihydroxy-biphenyl **32a** (98 mg, 0.53 mmol) und DMF (10 mL) wurde **33a** als farbloser Feststoff isoliert (34 mg, 27 %); mp 135 °C.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.50 (s, 4H, 2xCH₂), 4.30 (s, 4H,

2xOCH₂), 6.08-7.28 (m, 8H, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 16.5 (CH₂), 28.6 (2xCH₂), 45.4 (C), 78.8 (2xOCH₂), 118.0 (2xCH_{Ar}), 123.2 (2xCH_{Ar}), 128.8 (2xCH_{Ar}), 130.3 (2xCH_{Ar}), 131.6 (2xC_{Ar}), 151.3 (2xC_{Ar}). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 266 ($[\text{M}]^+$, 53), 197 (15), 186 (100), 169 (21), 158 (17), 139 (23), 128 (12), 81 (18). HRMS (EI): Berechnet für C₁₈H₁₈O₂ ($[\text{M}]^+$) 266.13013, Gefunden 266.13031.

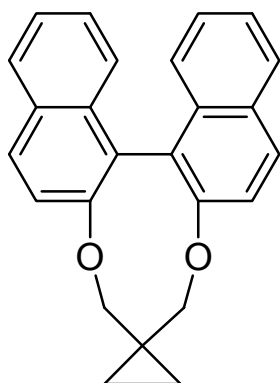


Dibenzo[7,8-*a*],[9,10-*a*]-6,11-dioxa-spiro[3.8]dodecan (33b):

AAV15: Ausgehend von 1,1-Bis(tosyloxy)cyclobutan **27b** (212 mg, 0.50 mmol), NaOH (46 mg, 1.15 mmol), 2,2'-Dihydroxy-biphenyl **32a** (98 mg, 0.53 mmol) und DMF (10 mL) wurde **33b** als farbloser Feststoff isoliert (65 mg, 49 %); mp 183-185 °C.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.85 (m, 6H, 3xCH₂), 4.25 (s, 4H, 2xOCH₂), 6.98-7.37 (m, 8H, Ar). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3):

δ = 16.5 (CH₂), 28.6 (2xCH₂), 45.4 (C), 78.8 (2xOCH₂), 118.0 (2xCH_{Ar}), 123.2 (2xCH_{Ar}), 128.8 (2xCH_{Ar}), 130.3 (2xCH_{Ar}), 131.6 (2xC_{Ar}), 151.3 (2xC_{Ar}). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3019 (br, w), 2922 (br, w), 2867 (br, w), 1712 (br, w), 1592 (w), 1477 (m), 1260 (br, m), 1206 (br, s), 1008 (br, m), 757 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 266 ($[\text{M}]^+$, 53), 197 (15), 186 (100), 169 (21), 158 (17), 139 (23), 128 (12), 81 (18). HRMS (EI): Berechnet für C₁₈H₁₈O₂ ($[\text{M}]^+$) 266.13013, Gefunden 266.13031.

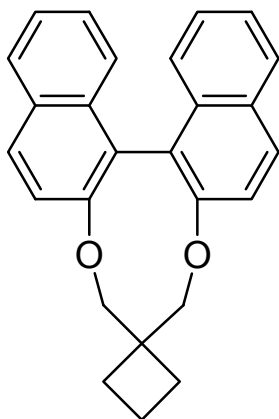


Dinaphtho[6,7-*a*],[8,9-*a*]-5,10-dioxa-spiro[2.8]undecan (33c):

AAV15: Ausgehend von 1,1-Bis(tosyloxy)cyclopropan **27a** (205 mg, 0.50 mmol), NaOH (46 mg, 1.15 mmol), 2,2'-Dihydroxy-binaphthyl **32b** (150 mg, 0.53 mmol) und DMF (10 mL) wurde **33c** als farbloser Feststoff isoliert (56 mg, 32 %); mp 230-232 °C.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.45 (m, 4H, 2xCH₂), 4.10 (2xd, $^2J_{\text{A,B}}$ = 12.2 Hz, 4H, 2xOCH₂), 7.22-7.95 (m, 12H, Ar). ^{13}C NMR (75

MHz, CDCl_3): δ = 9.7 (2xCH₂), 22.2 (C), 79.5 (2xOCH₂), 119.7 (2xCH_{Ar}), 123.9 (2xC_{Ar}), 124.3 (2xCH_{Ar}), 126.3 (2xCH_{Ar}), 126.3 (2xCH_{Ar}), 128.1 (2xCH_{Ar}), 129.4 (2xCH_{Ar}), 130.5 (2xC_{Ar}), 133.6 (2xC_{Ar}), 155.3 (2xC_{Ar}). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3064 (br, w), 2924 (br, w), 2852 (br, w), 1726 (br, w), 1506 (m), 1325 (m), 1077 (br, m), 1000 (s), 749 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 352 ($[\text{M}]^+$, 100), 323 (7), 286 (51), 268 (40), 255 (23), 239 (40), 226 (34), 209 (8), 181 (7), 120 (14). HRMS (EI): Berechnet für C₂₅H₂₀O₂ ($[\text{M}]^+$) 352.14578, Gefunden 353.14534.

**Dinaphtho[7,8-*a*],[9,10-*a*]-6,11-dioxa-spiro[3.8]dodecan (33d):**

AAV15: Ausgehend von 1,1-Bis(tosyloxy)cyclobutan **27b** (212 mg, 0.50 mmol), NaOH (46 mg, 1.15 mmol), 2,2'-Dihydroxy-binaphthyl **32b** (150 mg, 0.53 mmol) und DMF (10 mL) wurde **33d** als farbloser Feststoff isoliert (91 mg, 50 %); mp 182 °C.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.49-2.12 (m, 6H, 3xCH₂), 4.31 (2xd, $^2J_{\text{A,B}}$ = 11.8 Hz, 4H, 2xOCH₂), 7.21-7.93 (m, 12H, Ar). ^{13}C

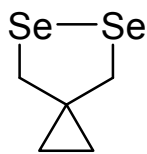
NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 16.2 (CH₂), 28.0 (2xCH₂), 45.4 (C), 78.9

(2xOCH₂), 119.3 (2xCH_{Ar}), 123.0 (2xC_{Ar}), 124.1 (2xCH_{Ar}), 126.2 (2xCH_{Ar}), 126.3 (2xCH_{Ar}), 128.1 (2xCH_{Ar}), 129.3 (2xCH_{Ar}), 129.7 (2xC_{Ar}), 133.4 (2xC_{Ar}), 155.4 (2xC_{Ar}). IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3053 (br, w), 2933 (br, s), 2860 (m), 1618 (m), 1590 (s), 1507 (s), 1471 (s), 1371 (br, m), 1331 (s), 1012 (s), 822 (br, s), 755 (br, m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 336 ([M]⁺, 2), 286 (100), 269 (41), 257 (17), 239 (33), 226 (23), 207 (7), 120 (8), 81 (5). Anal. Berechnet für C₂₆H₂₂O₂ (366.45): C 85.22, H 6.05; Gefunden: C 85.50, H 6.28.

4.2.7.3 Reaktionen von 1,1-Bis(tosyloxy)cycloalkanen mit elementarem Selen

AAV16: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen **34**):

Zu einer Suspension aus elementarem Selen (3.6 Äquiv.), Natriumborhydrid (2.6 Äquiv.) und Ethanol (10 mL/mmol **27a**) gibt man portionsweise das entsprechenden 1,1-Bis(tosyloxy)cyclopropan **27a** (1.0 Äquiv.). Die Reaktion wird 48h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert man den Feststoff ab, versetzt das Filtrat mit Wasser (30mL) und extrahiert mit Chloroform (3x20 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Dichlormethan).

**2,3-Diselenaspiro[2.4]cycloheptan (34):**

AAV16: Ausgehend von 1,1-Bis(tosyloxy)cyclopropan **27a** (411 mg, 1.00 mmol), NaBH₄ (100 mg, 2.60 mmol), Selen (285 mg, 3.60 mmol) und Ethanol (10 mL) wurde **34** als rotbraunes, viskoses Öl isoliert (90 mg, 40 %).

¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆/CS₂): δ = 0.78 (s, 4H, CH₂), 3.00 (s, 4H, SeCH₂). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 16.0 (2xCH₂), 33.4 (C), 38.8 (2xSeCH₂). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3070 (m), 2994 (br, s), 2923 (br, s), 1457 (s), 1419 (br, s), 1316 (m), 1197 (br, s), 1120 (br, m), 608 (m). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 226 ([M]⁺, 21), 200 (1), 160 (10), 156 (5), 93 (3), 67 (100). HRMS (EI): Berechnet für C₅H₈Se₂ ([M]⁺) 227.89510, Gefunden 227.89535.

5. Literaturverzeichnis

- [1] A. Flemming, *Br. J. Exp. Pathol.* **1929**, 31, 226.
- [2] U. Gräfe, *Biochemie der Antibiotika: Struktur-Biosynthese-Wirkmechanismus*, Spektrum Akademischer Verlag, **1992**.
- [3] a) D. G. White, *Frontiers in Antimicrobial Resistance*, American Society for Microbiology, **2005**; b) V. M. D'Costa, K. M. Mc Grann, D. W. Hughes, G. D. Wright *Science*, **2006**, 20, 374.
- [4] S. Suerbaum, Deutsche Forschungsgemeinschaft, DFG, Jahresbericht, **2006**.
- [5] a) P. Langer, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3858; b) P. Langer; W. Freiberg, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4125 und darin zitierte Referenzen.
- [6] a) T. Iida, T. Itaya, *Tetrahedron* **1993**, 49, 10511; b) M. P. Sibi, M. Marvin, R. Sharma, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 5016; c) K. G. Hampton, J. J. Christie, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 2772; d) J. R. McClure, J. H. Custer, H. D. Schwarz, D. A. Lill, *Synlett* **2000**, 710; e) K. G. Hampton, R. J. Light, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 1413.
- [7] P. Langer, *Synthesis* **2002**, 4, 441 und darin zitierte Referenzen.
- [8] G. Cimino, S. de Rosa, S. deStefano, A. Spinelli, G. Sodano, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 2925.
- [9] T.F. Molinski, D.J. Faulkner, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 2137.
- [10] P.W. Royt, R.V. Honeychuk, V. Ravich, P. Ponnaluri L.K. Pannel, J.S. Buyer, V. Chandhoke, W.M. Stalick, L.C. de Sesso, S. Donohue, R. Ghei, J.D. Releya, R. Ruiz, *Bioorg. Chem.* **2001**, 29, 387.
- [11] I. Jaquemond-Collet, J.M. Bessiere, S. Hannedouche, C. Bertrand, I. Fouraste, C. Moulis, *Phytochem. Anal.* **2001**, 12, 312.
- [12] M.P. Wentland, R.B. Perni, P.H. Dorff, R.P. Brundage, M.J. Castaldi, T.R. Bailey, P.M. Carabateas, E.R. Bacon, D.C. Young, M.G. Woods, D. Rosi, M.L. Drozd, R.K. Kullnig, F.J. Dutko, *J. Med. Chem.* **1993**, 36, 1580.
- [13] R.D. Schmidt, *Taschenatlas der Biotechnologie und Gentechnik*, **2002**, Wiley-VCH Verlag GmbH. Weinheim.
- [14] a) J.Y. Legros, G. Primault, J.C. Fiaud, *Tetrahedron*. **2001**, 57, 2507; b) S.D Walker, T. Barder, J.R. Martinelli, S.L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1871; c) C. Wolf, K.E. Kovi, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1917; d) G.I Graf, D. Hastreiter,

- L.E. da Silva, R.A. Rebelo, A.G. Montalban, A. McKillop, *Tetrahedron* **2002**, 58, 9095.
- [15] C.C. Price, R.M. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 1204.
- [16] H. Biere, W. Seelen, *Liebigs Ann.* **1976**, 1927.
- [17] N.D. Heindel, P.D. Kennewell, V.B. Fish, *J. Heterocycl. Chem.* **1969**, 6, 77.
- [18] Sterling Drug Inc., British Patent 1147760, **1969**.
- [19] R. Cassis, R. Tapia, J.A Valderrama, *Synth. Commun.* **1985**, 15, 125.
- [20] K. Krohn, A. Michel, R. Bahramsari, U. Floerke, H. J. Aust, S. Draeger, B. Schulz, V. Wray, *Nat. Prod. Lett.* **1996**, 8, 43.
- [21] a) U. Albrecht, M. Lalk, P. Langer, *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, 13, 1531; b) M. Lalk, U. Albrecht, P. Langer, WO 2004/113317 A1, 29.12.2004, Tag der Anmeldung 20.6.2003. „Novel antimicrobial chroman-4-ones“
- [22] a) U. Albrecht, *Dissertationsschrift* **2005**, Universität Greifswald; b) N. Höttecke, unveröffentlichte Ergebnisse, **2006**; c) N.V. Duy, C. Wolf, U. Mäder, M. Lalk, P. Langer, U. Lindequist, M. Hecker, H. Antelmann, *Proteomics*, **2007**, 7, 1391.
- [23] a) U. Beifuss, U. Schniske, G. Feder, *Tetrahedron*, **2001**, 57, 1005; b) P.J. Kocienski, *Protecting Groups*, Thieme, Stuttgart, **1994**.
- [24] P.R. Giles, C.M. Marson, *Aust. J. Chem.* **1992**, 45, 439.
- [25] a) *Europäisches Arzneibuch – Grundwerk 2002*. Amtliche Deutsche 4. Ausgabe, **2004**, Deutscher Apotheker Verlag Stuttgart, Govi- Verlag- Pharmazeutischer Verlag GmbH; b) A. W. Bauer, W. M. M. Kirby, C. C. Sherris, M. Turck, *Am. J. Clin. Path.* **1966**, 45, 493; c) T. D. Wilkins, J. J. Holdeman, I. J. Abramson, W. E. C. Moore, *Antimicrob. Agents Chemoth.* **1972**, 1, 44.
- [26] Reviews: a) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2036. b) S. K. Armstrong, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1998**, 371. c) R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, 54, 4413. d) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18. e) A Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3012. f) S. Blechert, S. Connon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1900. g) C. S. Poulson, R. Madsen, *Synthesis* **2003**, 1.
- [27] P. Schwaab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2039.
- [28] a) P. Evans, R. Grigg, M. York, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 3967; b) S. K. Chattopadhyay, R. Dey, S. Biswas, *Synthesis* **2005**, 403; c) K. C. Majumdar, H. Rahaman, R. Islam, B. Roy, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 2111; C. Pain, S. Célanire, G. Guillaumet, B. Joseph, *Synlett* **2003**, 2089.

- [29] Reviews: a) U. Nubbemeyer, *Synthesis* **2003**, 961; b) A. M. M. Castro, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2939; c) S. Blechert, *Synthesis* **1989**, 71.
- [30] W. Salzer, H. Timmler, H. Andersag, *Chem. Ber.* **1948**, *81*, 12.
- [31] H. Koga, A. Itoh, S. Murayama, S. Suzue, T. Irikura, *J. Med. Chem.* **1980**, *23*, 1358.
- [32] L. Claisen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 3157.
- [33] a) N. P. Ling, J. N. Lambert, *Synlett* **1999**, 1749; b) D. Raatz, C. Innertsberger, O. Reiser, *Synlett* **1999**, 1907.
- [34] S. Rotzoll, H. Görls, Peter Langer, *Synthesis*, **2008**, 45.
- [35] a) M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*, Wiley-Interscience: New York, NY, **1999**; b) T. Mukaiyama, K. Banno, K. Narasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7503; c) T. Mukaiyama, *Org. React.* **1982**, *28*, 203; K. Takai, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3247.
- [36] a) C. Ainsworth, Y. N. Kuo, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *46*, 73; b) A. Wissner, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4617; c) K. Takai, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3247; d) Pola., et al. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1977**, *42*, 1540; e) S. Washburne, et al. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1738; f) H. W. Hoppe, M. Kaiser, D. Mueller, P. Welzel, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2045; g) H. Emde, G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, *5*, 816; h) G. M. Rubottom, R. Marrero, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3783.
- [37] a) P. Langer, T. Schneider, M. Stoll, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3204; b) Z. Ahmed, P. Langer, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3753.
- [38] *Reagents for Organic Synthesis*; L. A. Paquette, Ed.; Wiley: Chichester, UK, **1995**; 3207.
- [39] a) S. J. Danishefsky, T. Kitahara, P. F. Schuda, D. Golob, J. Dynak, R. V. Stevens, *Org. Synth.* **1983**, *61*, 147; b) M. C. Kloetzel, *Org. React.* **1948**, *4*, 1; c) K. Alder, *Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie*; Foerst, W., Ed.; Chemie: Berlin, **1953**; Part 2; d) W. G. Dauben, C. R. Kessel, K. H. Takemura, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2576; e) A. P. Kozikowski, E. Huie, J. P. Springer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2059.
- [40] a) D. W. Knight, G. Pattenden, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1979**, 62; b) C. F. Ingham, R. A. Massy-Westropp, G. D. Reynolds, W. D. Thorpe, *Aust. J. Chem.* **1975**, *28*, 2499; c) R. A. Massy-Westropp, M. F. Price, *Aust. J. Chem.* **1980**, *33*, 333; d) G. D. James, S. D. Mills, G. Pattenden, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 2581.

- [41] a) E. Ullah, P. Langer, *Synlett*, **2004**, 2782; b) S. Rotzoll, E. Ullah, H. Görls, C. Fischer, P. Langer, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 2647.
- [42] a) U. Rychlewska, M. B. H. Broom, D. S. Eggleston, D. J. J. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4768; b) T. V. B. Patel, A. N. Misra, Y. S. Manfatia, *Pharmazie* **1999**, 54, 448, und darin zitierte Referenzen; siehe auch: c) B. Fugmann (Hrsg.), *Römppl-Lexikon Naturstoffe*; GeorgThieme Verlag: Stuttgart, New York, **1997**, 468.
- [43] a) E. F. V. Scriven, *Pyridines and their Benzo Derivatives: (ii) Reactivity at Ring Atoms*, Vol. 2, Part 2A, Chapt. 2.05, A. J. Boulton, A. McKillop, ed.; b) *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky, Rees, C. W., eds., Elsevier Science, Oxford, **1984**, 165; c) J. J. Eisch, D. R. Comfort, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 2288.
- [44] a) H. Rudler, B. Denise, Y. Xu, A. Parlier, J. Vaissermann, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 17, 3724 ; b) Rudler, H.; Denise, B.; Xu, Y.; Vaissermann, J. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 3449.
- [45] S. Rotzoll, E. Ullah, C. Fischer, D. Michalik, A. Spannenberg, P. Langer, *Tetrahedron* **2006**, 62, 12084.
- [46] A. Schmidt, J.-P. Gütlein, P. Langer, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 2067.
- [47] J.-P. Gütlein, unveröffentlichte Ergebnisse, **2008**.
- [48] a) F. J. Saever, *J. N. Y. Bot. Garden* **1938**, 263; b) F. J. Seaver, *J. N. Y. Bot. Garden* **1939**, 236; c) K. Nakanishi, M. Tada, Y. Yamada, M. Ohashi, N. Komatsu, H. Terekawa, *Nature* **1963**, 197, 292; d) M. Anchel, A. Hervey, W. J. Robbins, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **1950**, 36, 300; e) T. C. McMorris, M. Anchel, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 831; f) T. C. McMorris, M. Anchel, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1594; g) W. A. Ayer, L. M. Browne, *Tetrahedron* **1981**, 37, 2199; h) T. C. McMorris, M. J. Kelner, W. Wang, L. A. Estes, M. A. Montoya, R. Taetle, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6876; Für die Synthese der Illudinoid-Bibliothek siehe: i) M. C. Pirrung, H. Liu, *Org. Lett.* **2003**, 5, 1983.
- [49] G. Bose, K. Bracht, P. J. Bednarski, M. Lalk, P. Langer, *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, 14, 4694.
- [50] a) T. A. Bryson, G. A. Roth, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 2167; b) D. L. Boger, D. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5832; c) D. L. Boger, R. M. Garbaccio, Q. Jin, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 8875; d) D. L. Boger, C. W. Boyce, R. M. Carpaccio, J. A. Goldberg, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 787; e) L. F. Tietze, R. Hannemann, W. Buhr, M. Lögers, P. Menningen, M. Lieb, D. Starck, T. Grote, A. Döring, I. Schuberth,

- Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2840; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2674; f) F. L. Tietze, W. Buhr, J. Looft, T. Grote, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1554.
- [51] a) A. de Meijere, H. Wenck, S. Zöllner, P. Merstetter, A. Arnold, F. Gerson, P. R. Schreiner, R. Boese, D. Bläser, R. Gleiter, S. I. Kozhuushkov, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5382; b) P. A. Wade, P. A. Kondracki, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3140; c) P. A. Wade, P. A. Kondracki, P. J. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8807.
- [52] F. M. Menger, J. Ding, *Angewandte Chemie*, **1996**, *18*, 2266.
- [53] a) J. Jamrozik, *J. Prakt. Chem.* **1980**, 322, 909; b) S. Smolinski, J. Jamrozik, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 1237.
- [54] a) J. A. Gladysz, J. L. Hornby, J. E. Garbe, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1204; b) B. M. Pinto, B. M. Johnston, R. Nagelkerke, *Heterocycles* **1989**, *28*, 389; c) M. Schmidt, U. Görl, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 917; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 887.
- [55] S. Rotzoll, H. Reinke, P. Langer, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 675.
- [56] E. Merck, *Anfärbereagenzien für die Dünnschicht- und Papierchromatographie*, Darmstadt, **1984**.

6. Anhang

6.1 Abkürzungsverzeichnis:

Anal.	Elementaranalyse
Bn	Benzyl
br	breit
BOC	Di- <i>tert</i> -butyldicarbonat-Schutzgruppe
Bu	Butyl
BuLi	Butyllithium
COSY	Correlation Spectroscopy
d	Dublett
dd	Doppeldublett
ddd	doppeltes Doppeldublett
DEPT	Distorsionless Enhancement by Polarisation Transfer
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Dodec	Dodecyl
EI	Electronic Ionization
ESI	Electrospray Ionization
Et	Ethyl
EtOAc	Ethylacetat
Fmoc	9-Fluorenylmethylcarbamate-Schutzgruppe
h	Stunde(n)
HMBC	Highly Multiple Bond Correlation
HMDS	1,1,1,3,3,3- Hexamethyldisilazan
HRMS	High Resolution Mass Spectroscopy
HSQC	Heteronuclear Single-Quantum Correlation
Hz	Hertz
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LiAlH ₄	Lithiumaluminiumhydrid
Li-HMDS	Lithiumhexamethyldisilazid

m	Multiplett
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
mp	Melting point
NCS	N-Chlorsuccinimid
NaBH ₄	Natriumborhydrid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Effect Spectroscopy
OTf	Triflat (Trifluormethansulfonat)
Ph	Phenyl
pm	Pikometer
ppm	parts per million
Pr	Propyl
Pyr	Pyridin
q	Quartett
s	Singulett
Se	Selen
sept	Septett
t	Triplett
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TMSOTf	Trimethylsilyltrifluormethansulfonat
Tos	Tosylat
TosCl	p- Toluolsulfonsäurechlorid
TROC	2,2,2-Trichlorethylcarbamat-Schutzgruppe

6.2 Kristalldaten der Röntgenstrukturanalysen

Identification code	3d	
Empirical formula	C ₁₅ H ₁₇ NO ₄	
Formula weight	275.30	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group (H.-M.)	C2/c	
Space group (Hall)		
Unit cell dimensions	a = 25.1890(11) Å	α = 90°.
	b = 7.3168(3) Å	β = 107.387(2)°.
	c = 16.0138(7) Å	γ = 90°.
Volume	2816.5(2) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.298 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.095 mm ⁻¹	
F(000)	1168	
Crystal size	0.90 x 0.54 x 0.32 mm ³	
Θ range for data collection	2.70 to 30.00°.	
Index ranges	-34 ≤ h ≤ 35, -10 ≤ k ≤ 10, -17 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	16463	
Independent reflections	4012 [R(int) = 0.0205]	
Completeness to Θ = 30.00°	97.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9704 and 0.9198	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4012 / 0 / 189	
Goodness-of-fit on F ²	1.076	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0399, wR2 = 0.1146	
R indices (all data)	R1 = 0.0467, wR2 = 0.1253	
Largest diff. peak and hole	0.323 and -0.247 e.Å ⁻³	

Identification code	3e	
Empirical formula	$C_{15}H_{17}NO_4$	
Formula weight	275.30	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group (H.-M.)	$P\bar{1}$	
Space group (Hall)	-P 1	
Unit cell dimensions	$a = 10.2064(6)$ Å	$\alpha = 70.101(2)^\circ$.
	$b = 10.5193(6)$ Å	$\beta = 75.190(2)^\circ$.
	$c = 14.2509(8)$ Å	$\gamma = 81.550(2)^\circ$.
Volume	$1387.86(14)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.318 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.096 mm ⁻¹	
F(000)	584	
Crystal size	0.69 x 0.67 x 0.36 mm ³	
Θ range for data collection	2.16 to 30.00°.	
Index ranges	$-14 \leq h \leq 14$, $-14 \leq k \leq 14$, $-20 \leq l \leq 19$	
Reflections collected	21264	
Independent reflections	8046 [R(int) = 0.0184]	
Completeness to $\Theta = 30.00^\circ$	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9663 and 0.9368	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8046 / 0 / 377	
Goodness-of-fit on F ²	1.023	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0427, wR2 = 0.1223	
R indices (all data)	R1 = 0.0506, wR2 = 0.1325	
Largest diff. peak and hole	0.452 and -0.264 e.Å ⁻³	

Identification code	3h	
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₄ ClNO ₄	
Formula weight	295.71	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group (H.-M.)	P-1	
Space group (Hall)	-P 1	
Unit cell dimensions	a = 7.5036(3) Å	α = 80.707(2)°.
	b = 9.6938(4) Å	β = 72.346(2)°.
	c = 10.0483(4) Å	γ = 77.976(2)°.
Volume	677.40(5) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.450 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.294 mm ⁻¹	
F(000)	308	
Crystal size	0.93 x 0.84 x 0.49 mm ³	
Θ range for data collection	2.16 to 30.00°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	19708	
Independent reflections	3854 [R(int) = 0.0242]	
Completeness to Θ = 30.00°	97.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8692 and 0.7713	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3854 / 0 / 188	
Goodness-of-fit on F ²	1.104	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0989	
R indices (all data)	R1 = 0.0445, wR2 = 0.1085	
Largest diff. peak and hole	0.396 and -0.374 e.Å ⁻³	

Identification code	3i	
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₂ F ₃ NO ₄	
Formula weight	315.25	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group (H.-M.)	C2/c	
Space group (Hall)	-C 2yc	
Unit cell dimensions	a = 23.9201(10) Å	α = 90°.
	b = 8.1767(3) Å	β = 119.207(2)°.
	c = 16.2213(7) Å	γ = 90°.
Volume	2769.31(19) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.512 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.137 mm ⁻¹	
F(000)	1296	
Crystal size	0.33 x 0.25 x 0.23 mm ³	
Θ range for data collection	2.68 to 30.00°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 33, -11 ≤ k ≤ 11, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	16147	
Independent reflections	4036 [R(int) = 0.0263]	
Completeness to Θ = 30.00°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9693 and 0.9563	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4036 / 0 / 205	
Goodness-of-fit on F ²	1.030	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0369, wR2 = 0.0886	
R indices (all data)	R1 = 0.0589, wR2 = 0.1007	
Largest diff. peak and hole	0.291 and -0.261 e.Å ⁻³	

Identification code	3n	
Empirical formula	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ N O ₄	
Formula weight	316.13	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group (H.-M.)	P-1	
Space group (Hall)	-P 1	
Unit cell dimensions	a = 5.0219(2) Å	α = 101.539(2)°.
	b = 9.9909(5) Å	β = 96.832(3)°.
	c = 14.1253(6) Å	γ = 96.655(3)°.
Volume	682.31(5) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.539 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.487 mm ⁻¹	
F(000)	324	
Crystal size	0.67 x 0.10 x 0.05 mm ³	
Θ range for data collection	2.10 to 30.00°.	
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	16794	
Independent reflections	3864 [R(int) = 0.0345]	
Completeness to Θ = 30.00°	97.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9761 and 0.7361	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3864 / 0 / 187	
Goodness-of-fit on F ²	1.025	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0380, wR2 = 0.0780	
R indices (all data)	R1 = 0.0726, wR2 = 0.0910	
Largest diff. peak and hole	0.348 and -0.336 e.Å ⁻³	

Identification code	4o	
Empirical formula	C ₉ H ₅ Cl ₂ NO	
Formula weight	214.04	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group (H.-M.)	Pc	
Space group (Hall)	P -2yc	
Unit cell dimensions	a = 3.8285(2) Å	α = 90°.
	b = 9.8421(4) Å	β = 94.383(4)°.
	c = 11.2178(6) Å	γ = 90°.
Volume	421.46(4) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.687 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.719 mm ⁻¹	
F(000)	216	
Crystal size	0.42 x 0.11 x 0.03 mm ³	
Θ range for data collection	2.07 to 29.99°.	
Index ranges	-5 ≤ h ≤ 5, -12 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	7135	
Independent reflections	2394 [R(int) = 0.0694]	
Completeness to Θ = 29.99°	98.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9788 and 0.7522	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2394 / 2 / 122	
Goodness-of-fit on F ²	1.044	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0631, wR2 = 0.1540	
R indices (all data)	R1 = 0.0823, wR2 = 0.1620	
Absolute structure parameter	0.04(12)	
Largest diff. peak and hole	1.588 and -0.480 e.Å ⁻³	

Identification code	6c	
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₀ BrNO ₃	
Formula weight	296.12	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group (H.-M.)	P2 ₁ /n	
Space group (Hall)	-P 2yn	
Unit cell dimensions	a = 6.50930(10) Å	α = 90°.
	b = 9.9540(2) Å	β = 91.8600(10)°.
	c = 17.9212(3) Å	γ = 90°.
Volume	1160.57(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.695 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.537 mm ⁻¹	
F(000)	592	
Crystal size	0.54 x 0.53 x 0.35 mm ³	
Θ range for data collection	3.06 to 27.50°.	
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -12 ≤ k ≤ 12, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	16751	
Independent reflections	2670 [R(int) = 0.0258]	
Completeness to Θ = 27.50°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.3708 and 0.2511	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2670 / 0 / 155	
Goodness-of-fit on F ²	1.083	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0249, wR2 = 0.0640	
R indices (all data)	R1 = 0.0279, wR2 = 0.0663	
Largest diff. peak and hole	0.304 and -0.940 e.Å ⁻³	

Identification code	14i	
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₃ N O	
Formula weight	314.58	
Temperature	183(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 10.9376(8) Å	α = 90°.
	b = 4.2228(3) Å	β = 95.182(4)°.
	c = 27.695(2) Å	γ = 90°.
Volume	1273.91(16) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.640 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.708 mm ⁻¹	
F(000)	640	
Crystal size	0.05 x 0.05 x 0.03 mm ³	
Theta range for data collection	3.74 to 27.49°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -5 ≤ k ≤ 5, -35 ≤ l ≤ 34	
Reflections collected	7235	
Independent reflections	2897 [R(int) = 0.1274]	
Completeness to theta = 27.49°	99.0 %	
Absorption correction	NONE	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2897 / 0 / 172	
Goodness-of-fit on F ²	0.925	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0587, wR2 = 0.0914	
R indices (all data)	R1 = 0.1995, wR2 = 0.1284	
Largest diff. peak and hole	0.436 and -0.424 e.Å ⁻³	

Identification code	19o	
Empirical formula	C10 H6 F O4	
Formula weight	217.15	
Temperature	183(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 17.3515(10) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 4.9022(2) Å	$\beta = 102.696(3)^\circ$.
	c = 21.6127(12) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	1793.44(16) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.608 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.141 mm ⁻¹	
F(000)	888	
Crystal size	0.04 x 0.04 x 0.01 mm ³	
Theta range for data collection	1.93 to 27.44°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 22, -6 ≤ k ≤ 6, -28 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	11033	
Independent reflections	4042 [R(int) = 0.0494]	
Completeness to theta = 27.44°	98.4 %	
Absorption correction	NONE	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4042 / 0 / 296	
Goodness-of-fit on F ²	1.064	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0500, wR2 = 0.1116	
R indices (all data)	R1 = 0.0864, wR2 = 0.1277	
Largest diff. peak and hole	0.221 and -0.230 e.Å ⁻³	

Identification code	31c	
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	
Formula weight	190.23	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group (H.-M.)	P2 ₁ /n	
Space group (Hall)	-P 2yn	
Unit cell dimensions	a = 12.1217(4) Å	α = 90°.
	b = 5.8718(2) Å	β = 96.558(2)°.
	c = 13.8082(4) Å	γ = 90°.
Volume	976.38(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.294 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.087 mm ⁻¹	
F(000)	408	
Crystal size	0.40 x 0.27 x 0.07 mm ³	
Θ range for data collection	2.12 to 30.00°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 17, -8 ≤ k ≤ 8, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	15293	
Independent reflections	2841 [R(int) = 0.0420]	
Completeness to Θ = 30.00°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9940 and 0.9661	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2841 / 0 / 127	
Goodness-of-fit on F ²	1.013	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0427, wR2 = 0.1093	
R indices (all data)	R1 = 0.0573, wR2 = 0.1213	
Largest diff. peak and hole	0.346 and -0.177 e.Å ⁻³	

Identification code	31g	
Empirical formula	C ₁₅ H ₁₄ O ₂	
Formula weight	226.26	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group (H.-M.)	P2 ₁ /c	
Space group (Hall)	-P 2ybc	
Unit cell dimensions	a = 11.4862(4) Å	α = 90°.
	b = 5.8844(2) Å	β = 102.002(2)°.
	c = 17.4809(6) Å	γ = 90°.
Volume	1155.70(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.300 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.085 mm ⁻¹	
F(000)	480	
Crystal size	0.88 x 0.23 x 0.18 mm ³	
Θ range for data collection	2.38 to 30.00°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -8 ≤ k ≤ 8, -21 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	16454	
Independent reflections	3355 [R(int) = 0.0170]	
Completeness to Θ = 30.00°	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9848 and 0.9288	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3355 / 0 / 154	
Goodness-of-fit on F ²	1.053	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0404, wR2 = 0.1069	
R indices (all data)	R1 = 0.0476, wR2 = 0.1178	
Largest diff. peak and hole	0.330 and -0.281 e.Å ⁻³	

Identification code	33c	
Empirical formula	C ₂₅ H ₂₀ O ₂	
Formula weight	352.41	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group (H.-M.)	Pbca	
Space group (Hall)	-P 2ac 2ab	
Unit cell dimensions	a = 10.6074(2) Å	α = 90°.
	b = 10.7694(2) Å	β = 90°.
	c = 31.0241(6) Å	γ = 90°.
Volume	3544.05(12) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.321 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.082 mm ⁻¹	
F(000)	1488	
Crystal size	0.67 x 0.52 x 0.31 mm ³	
Θ range for data collection	1.31 to 30.00°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 13, -42 ≤ l ≤ 43	
Reflections collected	32791	
Independent reflections	5132 [R(int) = 0.0246]	
Completeness to Θ = 30.00°	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9749 and 0.9469	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5132 / 0 / 244	
Goodness-of-fit on F ²	1.092	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0434, wR2 = 0.1101	
R indices (all data)	R1 = 0.0509, wR2 = 0.1198	
Largest diff. peak and hole	0.343 and -0.259 e.Å ⁻³	

ERKLÄRUNG

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Rostock, 30.04.2008

Persönliche Informationen

Name: Sven Rotzoll
Anschrift: Eggesiner Straße: 11, 17358 Torgelow
Geburtsdatum, -ort: 12.02.1978, Pasewalk / Vorpommern
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schule, Bundeswehr, Berufstätigkeit

09/1984 – 06/1991 Albert Einstein Oberschule in Torgelow
09/1991 – 06/1996 Kopernikusgymnasium in Torgelow
Abschluss: Abitur (Note 2,0)
07/1996 – 04/1997 Grundwehrdienst im Panzerbattalion 413 (Spechtberg)
08/1997 – 06/2000 Berufsausbildung bei der Bayer AG in
Leverkusen (um ein halbes Jahr verkürzt);
Abschluss: Chemikant (Note: „sehr gut“)
07/2000 – 09/2000 Arbeit im erlernten Beruf (Hydrazinbetrieb, T36, Bayer AG,
Leverkusen)

Wissenschaftlicher Werdegang

10/2000 – 07/2005 Studium der Biochemie an der Ernst-Moritz-Arndt-Universität
Greifswald
06/2005 **Abschluss: Diplom-Biochemiker (Note 1,1)**
Thema der Diplomarbeit: „Dominoreaktionen substituierter Chromone
zur Darstellung pharmakologisch relevanter Ringsysteme“
Fachgebiet: Organische Synthesechemie
Betreuer: Prof. Dr. Peter Langer
07/2005 – 10/2007 Promotion zunächst an der Universität Rostock, seit 12/2005 am
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. (LIKAT) Rostock
Arbeitstitel: „Synthese pharmakologisch relevanter Ringsysteme durch
neuartige Cyclisierungsreaktionen von Dinucleophilen mit
Dielektrophilen“
Fachgebiet: Organische Synthesechemie
Betreuer: Prof. Dr. Peter Langer
Voraussichtlicher Abschluss der Promotion in 06/2008
(Publikationsliste: siehe Anhang)

Weitere Tätigkeiten im Rahmen des Studiums/der Promotion

07/2005 – 02/2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Langer an der Universität Rostock und dem Leibniz-Institut für Katalyse e.V. (LIKAT)

Betreuung von Grund- und Hauptpraktika der Organischen Chemie sowie des Praktikums Chemie für Biologen

Stipendium

01/2006 – 12/2007 Stipendium der Degussa Stiftung

Zusatzqualifikationen/ Sonstiges

Sprachkenntnisse Englisch: fließend in Wort und Schrift

Russisch: Schulkenntnisse

EDV-Kenntnisse MS-Office
Chemie-Datenbanken (Sci-finder, Beilstein X-Fire)

Rostock, 30.04.2008

Anhang zum Lebenslauf

Publikationsliste

- 2005 Sven Rotzoll, Bettina Appel, Peter Langer: „Synthesis of 2,3-Benzoxepins by Sequential Cyclopropanation/Ring-Enlargement Reactions of Benzopyrylium Triflates with Diazoesters “ in *Tetrahedron Letters* **2005**, 46, 4057-4059
- Ehsan Ullah, Sven Rotzoll, Andreas Schmidt, Dirk Michalik, Peter Langer: „Synthesis of 7,8-Benzo-9-aza-4-oxabicyclo[3.3.1]nonan-3-ones by Sequential Condensation-Iodolactonisation Reactions of 1,1-Bis(trimethylsilyloxy)ketene Acetals with Isoquinolines“ in *Tetrahedron Letters* **2005**, 46, 8997-8999
- 2006 Bettina Appel, Sven Rotzoll, Helmut Reinke, Peter Langer: "Domino `Michael-Retro-Michael-Mukaiyama-Aldol` Reactions of 1,3-Bis-Silyl Enol Ethers with 3-Acyl- and 3-Formylbenzopyrylium Triflates. Synthesis of Functionalized 2,4'-Dihydroxybenzophenones" in *European Journal of Organic Chemistry* **2006**, 3638-3644
- Sven Rotzoll, Ehsan Ullah, Christine Fischer, Anke Spannenberg, Peter Langer: "Synthesis of 1,4-Diaza-7-oxabicyclo-[4.3.0]non-2-en-6-ones by Cyclization of 1,1-Bis(trimethylsilyloxy)ketene Acetals with Pyrazine and Quinoxalines" in *Tetrahedron* **2006**, 62, 12084-12091
- 2007 Iyad Karame, Esen Bellur, Sven Rotzoll, Peter Langer, Christine Fischer, Jens Holz, Armin Börner: "Highly Enantioselective Hydrogenation of β -Alkyl and β -(ω -Chloroalkyl) Substituted β -Keto Esters" in *Synthetic Communications* **2007**, 37, 1067-1076
- Sven Rotzoll, Ehsan Ullah, Helmar Görls, Peter Langer: "One-Pot Synthesis of 3-Hydroxymaleic Anhydrides by Cyclization of 1,1-Bis(trimethylsilyloxy)ketene Acetals with Oxalyl Chloride" in *Tetrahedron* **2007**, 63, 2647-2656
- 2008 Sven Rotzoll, Peter Langer: „Regioselective Synthesis of Oxepin- and Oxocin-Annulated Quinolines by Combined `Claisen-Rearrangement / Olefin-Metathesis`Reactions" in *Synthesis* **2008**, 45-52
- Sven Rotzoll, Helmut Reinke, Peter Langer: "Synthesis of Heterospiranes by Cyclization of Dinucleophiles with 1,1-Bis(tosyloxymethyl)cyclopropane and cyclobutane" in *Tetrahedron Letters* **2008**, 49, 675-677

Ergebnisse der Diplom- bzw. Doktorarbeit wurden im Rahmen der folgenden Tagungen präsentiert:

- 4th German-Polish Workshop, Modern Aspects in Organic Synthesis, Bioorganic Chemistry and Natural Product Research, 06.-10. Juni 2006, Hamburg (Podiumsvortrag)
- ImSAT 8 Tagung über Iminiumsalze, 10.-13. September 2007, Bartholomä (Posterbeitrag)